



**Jorge Filipe**

**Cruz Costa Leite**

**Difusividades de compostos bioativos em CO<sub>2</sub>  
supercrítico**





**Jorge Filipe**

**Cruz Costa Leite**

**Difusividades de compostos bioativos em CO<sub>2</sub>  
supercrítico**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos conducentes à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Carlos Manuel Santos Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e da Doutora Ana Luísa Carvalho Magalhães, aluna de pós-doutoramento no Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico inteiramente este trabalho aos meus Pais e à minha Irmã pois esta é a maior prova justificativa de todo o tempo dedicado naquela que é uma casa para a vida, a Universidade de Aveiro.

“A humildade é a única base sólida de todas as virtudes.”

Confúcio

## **O Júri**

Presidente

Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Carlos Manuel Santos da Silva

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Patrícia Ferreira Lito

Gestora de Ciência e Tecnologia do Centro de Estudos de Ambiente e do Mar (CESAM) da Universidade de Aveiro



## **Agradecimentos**

Na vida o conhecimento, a motivação e a curiosidade norteiam o meu percurso. Agradeço a seriedade na apreciação de todo o trabalho desenvolvido na presente dissertação.

Enalteço o eterno agradecimento aos meus pais e à minha irmã pelo apoio e confiança incondicionais durante todo este meu percurso.

Um agradecimento sincero às fantásticas pessoas constituintes do grupo EgiChem. O acolhimento e amizade que senti desde o início da minha entrada neste grupo de investigação foi o prenúncio daquela que seria a harmonia de grupo que tive a oportunidade de testemunhar e que acabou por ser verdadeiramente preponderante para a execução tranquila deste meu trabalho.

Agradeço, em particular, o contínuo apoio, amizade e motivação por parte dos meus orientadores científicos Prof. Doutor Carlos Silva e Doutora Ana Magalhães.

Muito Obrigado a todas as pessoas que se cruzaram comigo e de forma direta ou até mesmo indireta, uma palavra ou uma mera ação serviram sem dúvida para o meu crescimento pessoal e profissional.





**Palavras-chave**

Coeficiente de difusão; Oxiacetilacetato de titânio; Ácido gálico; Dióxido de carbono supercrítico; Cossolvente; Modelação

**Resumo**

Atualmente é premente a existência de dados experimentais de coeficientes de difusão binária, em particular em dióxido de carbono supercrítico (SC-CO<sub>2</sub>). Os sistemas ternários não são exceção, dado o interesse de difusividades de solutos em misturas de solventes. Conhecido o papel determinante dos compostos bioativos na saúde humana, surge o principal objetivo desta dissertação, que tem por alicerce fundamental a medição de difusividades do ácido gálico tanto em etanol líquido puro como em SC-CO<sub>2</sub> modificado com etanol (cossolvente). Realizaram-se ainda medições de difusividade de oxiacetilacetato de titânio (TiO(acac)<sub>2</sub>) em etanol líquido puro. Recorreu-se ao método cromatográfico de abertura de pico (CPB) para todas as medições efetuadas. A determinação de difusividades em SC-CO<sub>2</sub> com cossolvente foi feita pela primeira vez na Universidade de Aveiro com este trabalho.

Preparou-se uma solução de ácido gálico em etanol (sistema binário), tendo-se medido a sua difusividade primeiro em etanol líquido puro no intervalo de temperaturas 303,15 – 333,15 K e de pressões 1 – 100 bar, encontrando-se os seus valores entre  $4,85 \times 10^{-6}$  a  $9,05 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , e, posteriormente, em SC-CO<sub>2</sub> modificado com etanol, no intervalo 313,15 – 333,15 K e 150 – 250 bar, obtendo-se valores entre  $3,26 \times 10^{-5}$  a  $4,98 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . As medições do TiO(acac)<sub>2</sub> em etanol líquido puro forneceram valores entre  $1,03 \times 10^{-5}$  a  $2,00 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  no intervalo de temperaturas 303,15 – 333,15 K e de pressões 1 – 100 bar.

Procedeu-se ainda à pesquisa, programação e validação de equações para estimar a densidade e a viscosidade do etanol líquido puro e de SC-CO<sub>2</sub> modificado com etanol. Utilizaram-se as equações de Tait (densidade) e de Mamedov (viscosidade) para etanol líquido puro e, para misturas SC-CO<sub>2</sub> com etanol, a equação de estado Soave-Redlich-Kwong (densidade) e a equação de Kendall-Monroe (viscosidade).

Finalmente estudou-se o comportamento da difusividade com a temperatura, a pressão, a densidade do solvente e em coordenadas Stokes-Einstein. Recorrendo-se à modelação, compararam-se os valores experimentais com os calculados por equações hidrodinâmicas, de volume livre e empíricas. Alcançaram-se erros globais médios pequenos pelos modelos de volume livre de Dymond-Hildebrand-Batchinsky (1,6% – 5,7%), TLSM<sub>d</sub> (5,6%) e pelas correlações empíricas de Magalhães *et al.* (0,9% – 3,7%). Provou-se que as equações empíricas de Magalhães *et al.* são particularmente adequadas para calcular a difusividade do ácido gálico nas condições indicadas, tanto em etanol líquido puro como em SC-CO<sub>2</sub> modificado com etanol.



**Keywords**

Diffusion coefficient; Titanium(IV) oxyacetylacetonate; Gallic acid; Supercritical carbon dioxide; Modifier; Modelling

**Abstract**

Currently there is a demand for experimental data comprising diffusion coefficients, in particular for systems that contain supercritical carbon dioxide (SC – CO<sub>2</sub>) as a solvent. The ternary systems are no exception, due to the interest of such data in solvent mixtures. It is known the determining role of the bioactive compounds on human health, so the main purpose of this dissertation is fundamentally based on the experimental measurements of diffusivity of gallic acid both in pure liquid ethanol and SC – CO<sub>2</sub> modified with ethanol (cosolvent). Measurements of tracer diffusion coefficients of Titanium (IV) oxyacetylacetonate (TiO(acac)<sub>2</sub>) in pure liquid ethanol, were also performed. Furthermore, the Taylor-Aris chromatographic peak broadening (CPB) method was used for the measurements of diffusivity. With this work, the determination of diffusivity in SC – CO<sub>2</sub> with cosolvent was accomplished at the University of Aveiro for the first time.

A solution of gallic acid was prepared in ethanol (binary system), and diffusivities were firstly measured in pure liquid ethanol for the temperature range of 303.15 – 333.15 K and pressure range of 1 – 100 bar. The obtained diffusivities were between  $4.85 \times 10^{-6}$  and  $9.05 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Thereafter, for gallic acid in SC – CO<sub>2</sub> containing ethanol as a modifier, the diffusivity was measured for the ranges of 313.15 – 333.15 K and 150 – 250 bar, yielding values between  $3.26 \times 10^{-5}$  and  $4.98 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Thirdly, diffusivity measurements of TiO(acac)<sub>2</sub> in pure liquid ethanol gave rise to values between  $1.03 \times 10^{-5}$  and  $2.00 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  for the temperature and pressure ranges of 303.15 – 333.15 K and 1 – 100 bar, respectively.

Also in this work, programming and validation of equations to estimate the density and viscosity for pure liquid ethanol and SC – CO<sub>2</sub> modified with ethanol, was performed. Accordingly, the Tait equation (density) and Mamedov equation (viscosity) for pure liquid ethanol were used, as well as the Soave-Redlich-Kwong equation of state (density) and the Kendall-Monroe equation (viscosity) for SC – CO<sub>2</sub> mixtures with ethanol.

Finally, the behaviour of diffusivity with temperature, pressure, solvent density and in Stokes-Einstein coordinates was also studied. A set of hydrodynamic, free-volume and empirical equations from the literature was used to compare the experimental diffusivity values with those calculated. The best results were achieved by the free-volume models of Dymond-Hildebrand-Batchinsky (1.6% – 5.7%), TL<sub>SM</sub><sub>4</sub> (5.6%) and through the empirical correlations of Magalhães *et al.* (0.9% – 3.7%). It was proved that the empirical equations of Magalhães *et al.* were particularly suitable to calculate the diffusivity of gallic acid under the studied conditions, either of pure liquid ethanol or SC – CO<sub>2</sub> modified with ethanol.



# Índice

Índice .....	I
Índice de Figuras .....	III
Índice de Tabelas .....	V
Nomenclatura .....	VII
1. Introdução.....	1
2. A difusão e a realidade supercrítica .....	3
3. Fundamentação teórica da medição experimental de $D_{12}$ .....	5
3.1. Método cromatográfico de abertura de pico .....	5
3.2. Método cromatográfico de reposta a um impulso .....	14
3.3. Método cromatográfico de dispersão de Taylor modificado .....	17
4. Modelação de difusividades.....	19
4.1. Teorias do Volume Livre.....	19
4.1.1. Modelo de Dymond-Hildebrand-Batchinski (DHB) .....	20
4.1.2. Modelo preditivo TLSM.....	21
4.1.3. Correlação TLSM <sub>d</sub> (um parâmetro) .....	22
4.2. Teoria hidrodinâmica.....	22
4.2.1. Relação de Stokes-Einstein.....	23
4.2.2. Equação de Wilke-Chang .....	23
4.2.3. Equação modificada de Stokes-Einstein-1 (mSE1).....	23
4.2.4. Equação de Tyn-Calus.....	24
4.2.5. Equação de Lysis-Ratcliff.....	25
4.2.6. Equação de Reddy-Doraiswamy .....	25
4.3. Correlações empíricas e semi-empíricas de Magalhães <i>et al.</i> .....	25
4.3.1. Grupo 1 – correlações baseadas na teoria hidrodinâmica.....	26
4.3.2. Grupo 2 – correlações dependentes apenas de $\mu_1$ .....	26
4.3.3. Grupo 3 – correlações dependentes de $T$ e $\rho_1$ .....	26
4.3.4. Grupo 4 – correlações dependentes explicitamente de $T$ , $\rho_1$ e $\mu_1$ .....	26

5.	Parte Experimental .....	27
5.1.	Solutos.....	27
5.2.	Descrição do equipamento para medição de $D_{12}$ .....	27
5.3.	Procedimento experimental .....	29
5.4.	Condições experimentais das medições.....	29
5.5.	Cálculo da densidade e viscosidade do etanol puro .....	30
5.6.	Cálculo da densidade e viscosidade de misturas $\text{CO}_2$ -etanol.....	32
6.	Resultados e sua Discussão.....	33
6.1.	Sistema binário ácido gálico em etanol .....	33
6.2.	Sistema ternário ácido gálico em misturas $\text{CO}_2$ -etanol.....	40
6.3.	Sistema binário $\text{TiOacac}_2$ em etanol .....	44
6.4.	Resultados da modelação dos dados experimentais de $D_{12}$ .....	46
7.	Conclusão e sugestões de trabalho futuro .....	51
	Referências Bibliográficas .....	53
	Apêndice A – Compostos químicos .....	59
	Apêndice B – Propriedades físicas .....	61
	Apêndice C – Densidade e viscosidade a uma dada condição $T$ e $P$ .....	63
	Apêndice D – Espectro de absorvância do ácido gálico em etanol .....	65

# Índice de Figuras

<b>FIGURA 1</b> – COMPORTAMENTO DA DENSIDADE DO DIÓXIDO DE CARBONO, $\text{CO}_2$ , COM A TEMPERATURA E A PRESSÃO. A LINHA A TRACEJADO É A ISOTÉRMICA, À TEMPERATURA CRÍTICA DE 30,978 °C (304,1 K), QUE EVIDENCIA A VARIAÇÃO DA DENSIDADE COM A PRESSÃO [23].	5
<b>FIGURA 2</b> – A PROPAGAÇÃO DO PULSO DE SOLUTO DE ACORDO COM MODELO DE DISPERSÃO, ADAPTADO DE WILEY <i>ET AL.</i> [38].	9
<b>FIGURA 3</b> – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA EM A) DA CURVATURA (ADAPTADO DE NUNGE <i>ET AL.</i> [41]), EM B) DO PERFIL DE VELOCIDADES DE UM ESCOAMENTO LAMINAR E EM C) DO FLUXO SECUNDÁRIO PRESENTES NUM TUBO ENROLADO EM BOBINA (ADAPTADO DE [39]). NOTE-SE QUE $R$ É O RAIO INTERNO E $R_C$ É O RAIO DE ENROLAMENTO DE UM TUBO CIRCULAR.	11
<b>FIGURA 4</b> – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO TUBO INTERNAMENTE REVESTIDO POR POLÍMERO UTILIZADO NO MÉTODO CROMATOGRÁFICO DE RESPOSTA A UM IMPULSO ÚNICO (CIR), ADAPTADO DE FUNAZUKURI <i>ET AL.</i> [25].	15
<b>FIGURA 5</b> – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA COLUNA DE DIFUSÃO NÃO REVESTIDA, PRECEDIDA POR UM TUBO REVESTIDO COM POLÍMERO, SEGUNDO O MÉTODO CROMATOGRÁFICO DE DISPERSÃO DE TAYLOR MODIFICADO. ADAPTADO DE FUNAZUKURI <i>ET AL.</i> [25].	18
<b>FIGURA 6</b> – ESQUEMA GENÉRICO DO EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL PARA A MEDIÇÃO DE DIFUSIVIDADES: (1) RESERVATÓRIO DE $\text{CO}_2$ , (2) BOMBA-SERINGA $\text{CO}_2$ , (3) BANHO TERMOSTÁTICO, (4) BOMBA-SERINGA DO (SOLVENTE OU COSSOLVENTE) ETANOL, (5) RESERVATÓRIO DO ETANOL, (6) VÁLVULA DE INJEÇÃO, (7) COLUNA DE PRÉ-AQUECIMENTO, (8) COLUNA DE DIFUSÃO, (9) FORNO, (10) DETETOR UV-VISÍVEL, (11) COMPUTADOR PARA AQUISIÇÃO DE SINAL, (12) REGULADOR DE PRESSÃO – BPR, (13) MEDIDOR DE BOLHA DE SABÃO, (I) VÁLVULAS DE CORTE, (II) VÁLVULAS ANTIRRETORNO.	28
<b>FIGURA 7</b> – DEPENDÊNCIA DA DIFUSIVIDADE COM O COMPRIMENTO DE ONDA DE MEDIÇÕES PARA O ÁCIDO GÁLICO EM ETANOL A 333,15 K E 1 BAR.	33
<b>FIGURA 8</b> – DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE DE ABSORVÂNCIA MÁXIMA NORMALIZADA PELA ÁREA DO PICO COM O COMPRIMENTO DE ONDA DE MEDIÇÕES PARA O ÁCIDO GÁLICO EM ETANOL A 333,15 K E 1 BAR.	33
<b>FIGURA 9</b> – DEPENDÊNCIA DA RAIZ QUADRADA DO ERRO QUADRÁTICO MÉDIO COM O COMPRIMENTO DE ONDA DE MEDIÇÕES PARA O ÁCIDO GÁLICO EM ETANOL A 333,15 K E 1 BAR.	34
<b>FIGURA 10</b> – DEPENDÊNCIA DA DIFUSIVIDADE COM O COMPRIMENTO DE ONDA DE MEDIÇÕES PARA O ÁCIDO GÁLICO EM ETANOL A 333,15 K E 1 BAR PARA 1,12 (■), 1,76 (♦) E 7,00 (•) MG/ML.	34
<b>FIGURA 11</b> – CURVA DE RESPOSTA EXPERIMENTAL (X) E CALCULADA (–) PARA O ÁCIDO GÁLICO A 280 NM EM ETANOL LÍQUIDO PURO A 333,15 K E 1 BAR.	35
<b>FIGURA 12</b> – COEFICIENTES DE DIFUSÃO DO ÁCIDO GÁLICO EM ETANOL EM FUNÇÃO DA PRESSÃO A TEMPERATURA CONSTANTE.	37
<b>FIGURA 13</b> – COEFICIENTES DE DIFUSÃO DO ÁCIDO GÁLICO EM ETANOL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA A PRESSÃO CONSTANTE.	38
<b>FIGURA 14</b> – COEFICIENTES DE DIFUSÃO DO ÁCIDO GÁLICO EM ETANOL EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DO SOLVENTE A TEMPERATURA CONSTANTE.	39
<b>FIGURA 15</b> – COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO ÁCIDO GÁLICO EM ETANOL REPRESENTADO EM COORDENADAS DE STOKES-EINSTEIN.	39
<b>FIGURA 16</b> – DEPENDÊNCIA DA DIFUSIVIDADE COM O COMPRIMENTO DE ONDA DE MEDIÇÕES PARA O ÁCIDO GÁLICO EM MISTURAS $\text{CO}_2$ –ETANOL A 323,15 K E 150 BAR.	40
<b>FIGURA 17</b> – DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE ABSORVÂNCIA MÁXIMA NORMALIZADA PELA ÁREA PICO COM O COMPRIMENTO DE ONDA DE MEDIÇÕES PARA ÁCIDO GÁLICO EM MISTURAS $\text{CO}_2$ –ETANOL A 323,15 K E 150 BAR.	40
<b>FIGURA 18</b> – DEPENDÊNCIA DA RAIZ QUADRADA DO ERRO QUADRÁTICO MÉDIO COM O COMPRIMENTO DE ONDA DE MEDIÇÕES PARA O ÁCIDO GÁLICO EM MISTURAS $\text{CO}_2$ –ETANOL A 323,15 K E 150 BAR.	40

<b>FIGURA 19</b> – DEPENDÊNCIA DA DIFUSIVIDADE COM O COMPRIMENTO DE ONDA DE MEDIÇÕES PARA O ÁCIDO GÁLICO EM MISTURAS CO <sub>2</sub> –ETANOL A 323,15 K E 150 BAR PARA 1,20 (■), 1,76 (♦) E 2,00 (•) MG/ML. ....	40
<b>FIGURA 20</b> – COEFICIENTES DE DIFUSÃO DO ÁCIDO GÁLICO EM MISTURAS CO <sub>2</sub> –ETANOL (80: 20, v/v) EM FUNÇÃO DA PRESSÃO A TEMPERATURA CONSTANTE. ....	42
<b>FIGURA 21</b> – COEFICIENTES DE DIFUSÃO DO ÁCIDO GÁLICO EM MISTURAS CO <sub>2</sub> –ETANOL (80: 20, v/v) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA A PRESSÃO CONSTANTE. ....	42
<b>FIGURA 22</b> – COEFICIENTES DE DIFUSÃO DO ÁCIDO GÁLICO EM MISTURAS CO <sub>2</sub> –ETANOL (80: 20, v/v) EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DO SOLVENTE A TEMPERATURA CONSTANTE. ....	43
<b>FIGURA 23</b> – COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO ÁCIDO GÁLICO EM MISTURAS CO <sub>2</sub> –ETANOL (80: 20, v/v) REPRESENTADO EM COORDENADAS DE STOKES-EINSTEIN. ....	43
<b>FIGURA 24</b> – COEFICIENTES DE DIFUSÃO DO TiOACAC <sub>2</sub> EM ETANOL EM FUNÇÃO DA PRESSÃO A TEMPERATURA CONSTANTE. ....	45
<b>FIGURA 25</b> – COEFICIENTES DE DIFUSÃO DO TiOACAC <sub>2</sub> EM ETANOL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA A PRESSÃO CONSTANTE. ....	45
<b>FIGURA 26</b> – COEFICIENTES DE DIFUSÃO DO TiOACAC <sub>2</sub> EM ETANOL EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DO SOLVENTE A TEMPERATURA CONSTANTE. ....	45
<b>FIGURA 27</b> – COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO TiOACAC <sub>2</sub> EM ETANOL REPRESENTADO EM COORDENADAS DE STOKES-EINSTEIN. ....	46
<b>FIGURA 28</b> – COMPARAÇÃO DOS VALORES EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PARA A DIFUSIVIDADE DO ÁCIDO GÁLICO EM ETANOL. (■) EQUAÇÃO DE WILKE-CHANG; (♦) CORRELAÇÃO EMPÍRICA DE GRUPO 1 DE MAGALHÃES <i>ET AL.</i> ; (•) EQUAÇÃO DE TYN-CALUS. ....	47
<b>FIGURA 29</b> – COMPARAÇÃO DOS VALORES EXPERIMENTAIS E CALCULADOS DE DIFUSIVIDADE DO ÁCIDO GÁLICO EM MISTURAS CO <sub>2</sub> –ETANOL. (■) EQUAÇÃO DE WILKE-CHANG; (♦) CORRELAÇÕES EMPÍRICAS DE MAGALHÃES <i>ET AL.</i> ....	48
<b>FIGURA 30</b> – COMPARAÇÃO DOS VALORES EXPERIMENTAIS E CALCULADOS DE DIFUSIVIDADE DO TiOACAC <sub>2</sub> EM ETANOL. (■) EQUAÇÃO DE WILKE-CHANG; (♦) CORRELAÇÃO EMPÍRICA DE GRUPO 1 DE MAGALHÃES <i>ET AL.</i> E (•) EQUAÇÃO DE TYN-CALUS. ....	49
<b>FIGURA 31.A.1</b> – FÓRMULA DE ESTRUTURA DO ETANOL. ....	58
<b>FIGURA 31.A.2</b> – FÓRMULA DE ESTRUTURA DO DIÓXIDO DE CARBONO. ....	58
<b>FIGURA 31.A.3</b> – FÓRMULA DE ESTRUTURA DO OXIACETILACETONATO DE TITÂNIO. ....	58
<b>FIGURA 31.A.4</b> – FÓRMULA DE ESTRUTURA DO ÁCIDO GÁLICO. ....	58
<b>FIGURA 31.D.1</b> – ESPECTRO DE ABSORVÂNCIA DO ÁCIDO GÁLICO EM ETANOL PARA 230 < λ < 410 NM. ....	61



## Índice de Tabelas

<b>TABELA 1</b> – CARACTERÍSTICAS DA COLUNA DE DIFUSÃO UTILIZADA NAS MEDIÇÕES. ....	30
<b>TABELA 2</b> – COMPARAÇÃO DOS VALORES CALCULADOS DE DENSIDADE, SEGUNDO A EQUAÇÃO DE TAIT, EQ. 91, E VISCOSIDADE, PELA EQUAÇÃO DE MAMEDOV, EQ. 97, COM DADOS EXPERIMENTAIS REPORTADOS NA LITERATURA PARA O ETANOL PURO. ....	31
<b>TABELA 3</b> – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E VALORES DE DIFUSIVIDADE DO ÁCIDO GÁLICO EM ETANOL OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE PELO MÉTODO CROMATOGRÁFICO DE ABERTURA DE PICO (CPB). ....	36
<b>TABELA 4</b> – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E VALORES DE DIFUSIVIDADE DO ÁCIDO GÁLICO EM MISTURAS CO <sub>2</sub> -ETANOL (80: 20, v/v) OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE SEGUNDO O MÉTODO CROMATOGRÁFICO DE ABERTURA DE PICO (CPB). ....	41
<b>TABELA 5</b> – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E VALORES DE DIFUSIVIDADE DO TiOACAC <sub>2</sub> EM ETANOL OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE PELO MÉTODO CROMATOGRÁFICO DE ABERTURA DE PICO (CPB). ....	44
<b>TABELA 6</b> – RESULTADOS DA MODELAÇÃO DAS DIFUSIVIDADES DO ÁCIDO GÁLICO EM ETANOL. ....	47
<b>TABELA 7</b> – RESULTADOS DA MODELAÇÃO DOS DAS DIFUSIVIDADES DO ÁCIDO GÁLICO EM MISTURAS CO <sub>2</sub> -ETANOL. ....	48
<b>TABELA 8</b> – RESULTADOS DA MODELAÇÃO DAS DIFUSIVIDADES DO TiOACAC <sub>2</sub> EM ETANOL. ....	49
<b>TABELA 9B.1</b> – PROPRIEDADES FÍSICAS DOS COMPOSTOS PUROS EM ESTUDO. ....	59
<b>TABELA 10B.2</b> – PARÂMETROS DE LENNARD-JONES DO ETANOL PURO. ....	59
<b>TABELA 11B.3</b> – VALORES DE VISCOSIDADE E DENSIDADE DO CO <sub>2</sub> PURO. ....	59
<b>TABELA 12C.1</b> – PARÂMETROS ASSOCIADOS ÀS EQUAÇÕES ENVOLVIDAS NO CÁLCULO DA DENSIDADE E VISCOSIDADE DO ETANOL PURO A UMA DADA CONDIÇÃO <i>T</i> E <i>P</i> . ....	60



## Nomenclatura

1	Solvente	
2	Soluto	
$a_{\text{CIR}}$	Parâmetro da equação da concentração média no método CIR	$(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
$B_{\text{DHB}}$	Parâmetro típico do par soluto-solvente no modelo DHB	$(\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1/2})$
$C_2$	Concentração do componente 2 (soluto)	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$
$C_m$	Concentração média	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$
$C$	Concentração total	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$
$C_{\text{teórica}}(L, t)$	Perfil de concentrações teórico	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$
$C_{\text{exp}}(t)$	Perfil de concentrações experimental	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$
$C(t)$	Perfil genérico de concentrações	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$
$D_0$	Coeficiente de difusão para gás diluído	$(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
$D_{12}$	Coeficiente de difusão do componente 2 em 1	$(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
$D_{12}^{\text{exp}}$	Coeficiente de difusão experimental do componente 2 em 1	$(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
$D_{12}^{\text{calc}}$	Coeficiente de difusão calculado do componente 2 em 1	$(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
$D_{\text{axial}}$	Coeficiente de dispersão axial aparente	$(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
$D_{\text{HS}}$	Coeficiente de difusão molecular para sistemas de esfera rígida	$(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
$f_{\text{RD}}$	Constante da equação de Reddy-Doraiswamy	(Adimensional)
$F_i$	Caudal molar do componente $i$	$(\text{mol} \cdot \text{s}^{-1})$
$H$	Altura de um prato teórico	(m)
$k$	Fator de retenção	(Adimensional)
$k_B$	Constante de Boltzmann	$(\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})$
$L$	Comprimento da coluna de difusão	(m)
$m$	Massa total de soluto injetada	(mol)
$M_i$	Massa molar do componente $i$	$(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$
$M_{12}$	Massa molar reduzida do sistema	(Adimensional)
$N_{\text{av}}$	Número de Avogadro	$(\text{mol}^{-1})$
$P$	Pressão	$(\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2})$
$P_{c,i}$	Pressão crítica do componente $i$	$(\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2})$

$P_i$	Parachor do componente $i$	$(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{\frac{1}{4}} \cdot \text{s}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{mol}^{-1})$
$q$	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de área de superfície	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})$
$Q_v$	Caudal volumétrico	$(\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$
$r$	Coordenada radial	$(\text{m})$
$R$	Raio interno de tubo circular	$(\text{m})$
$R_c$	Raio do enrolamento do tubo circular	$(\text{m})$
$R_g$	Constante universal dos gases perfeitos	$(\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$S$	Momento temporal zero (método dos momentos)	$(\text{mol} \cdot \text{L}^{-3} \cdot \text{s})$
$t_{i,i=1,2}$	Tempo para 10% de altura de um pico	$(\text{s})$
$T$	Temperatura absoluta	$(\text{K})$
$T_{12}^*$	Temperatura reduzida	(Adimensional)
$T_{bp,i}$	Temperatura normal de ebulição do componente $i$	$(\text{K})$
$T_{bp,i}^*$	Temperatura normal reduzida do componente $i$	$(\text{K})$
$T_{c,i}$	Temperatura crítica do componente $i$	$(\text{K})$
$t$	Tempo	$(\text{s})$
$t_{\text{inerte}}$	Tempo de retenção da substância inerte	$(\text{s})$
$t_{\text{solute}}$	Tempo de retenção do soluto	$(\text{s})$
$\bar{t}$	Tempo médio	$(\text{s})$
$\bar{u}$	Velocidade linear média do solvente	$(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$
$\bar{u}_{\text{ótima}}$	Velocidade linear ótima que minimiza a altura de um prato teórico	$(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$
$U_{\text{CIR}}$	Parâmetro da equação da concentração média no método CIR	$(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$
$V_{c,i}$	Volume molar crítico do componente $i$	$(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
$V_D$	Volume de empacotamento máximo do solvente no modelo DHB	$(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
$V_m$	Volume molar	$(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
$V_{\text{mSE1,bp,2}}$	Volume molar do soluto à temperatura normal de ebulição aplicável na equação modificada de Stokes-Einstein-1	$(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
$V_{\text{TC,bp,2}}$	Volume molar do soluto à temperatura normal de ebulição aplicável na equação de Wilke-Chang	$(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
$W_{0.607}$	Meia largura a 60,7% de altura de um pico	$(\text{s})$
$y_i$	Fração molar do componente $i$	$(\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$
$z$	Coordenada axial	$(\text{m})$

$z'$	Coordenada axial corrigida pelo deslocamento do fluido	(m)
------	--	-----

### Alfabeto grego

$\alpha$	Parâmetro do método CIR para modelo de adsorção linear	(Adimensional)
$\alpha_{c,i}$	Parâmetro na equação de Tyn-Calus	(Adimensional)
$\beta$	Parâmetro do método CIR para modelo de adsorção linear	(Adimensional)
$\gamma$	Parâmetro do método CIR para modelo de adsorção linear	(Adimensional)
$\delta(z)$	Função delta de Dirac (presente na Eqs. 6 e 34)	( $m^{-1}$ )
$\varepsilon$	Raiz quadrada do erro quadrático médio do ajuste	(Adimensional)
$\frac{\varepsilon_{LJ,i}}{k_B}$	Energia de interação de Lennard-Jones do componente ou mistura	(K)
$\lambda$	Comprimento de onda	(Adimensional)
$\mu$	Viscosidade dinâmica do solvente	( $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ )
$\mu_{mix}$	Viscosidade dinâmica do solvente (mistura)	( $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ )
$\xi$	Razão de curvatura para colunas de difusão em bobina	(Adimensional)
$\rho$	Densidade do solvente	( $kg \cdot m^{-3}$ )
$\rho_{mix}$	Densidade do solvente (mistura)	( $kg \cdot m^{-3}$ )
$\rho_1^*$	Densidade reduzida do solvente	(Adimensional)
$\rho_{d,1}$	Densidade em número do solvente	( $m^{-3}$ )
$\sigma_{LJ,i}$	Diâmetro de Lennard-Jones	(m)
$\sigma_{eff,i}$	Diâmetro molecular efetivo de esfera rígida	(m)
$\sigma^2$	Variância	( $s^2$ )
$\tau_{bp,i}$	Tensão superficial à temperatura normal de ebulição do componente $i$	( $kg \cdot s^{-2}$ )
$\phi$	Fator de associação do solvente na equação de Wilke-Chang	(Adimensional)
$\omega$	Fator acêntrico	(Adimensional)

## **Acrónimos**

AARD	Desvio relativo absoluto médio
bp	Temperatura normal de ebulição
De	Número de Dean
DHB	Modelo de Dymond-Hildebrand-Batchinski
mSE1	Equação modificada de Stokes-Einstein-1
NP	Número de Pontos Experimentais
Pe	Número de Peclet
Re	Número de Reynolds
Sc	Número de Schmidt
TC	Tyn-Calus

## 1. Introdução

A difusividade enquanto propriedade de transporte é de imensa importância não apenas para interpretar a estrutura e comportamento termofísico dos fluidos, mas também para aplicações práticas em engenharia. Este coeficiente pode ser estabelecido em termos da resposta de um sistema a uma perturbação, relacionando o fluxo de partículas com o gradiente de potencial químico existente [1].

A medição experimental de coeficientes de difusão binária a diferentes condições de temperatura e pressão surge como a base de sustentação da presente dissertação. As referidas medições foram efetuadas em meio líquido, utilizando como solvente o etanol, e em meio supercrítico, utilizando para o efeito o dióxido de carbono misturado com um cossolvente, neste caso o etanol. Nas medições experimentais utilizaram-se dois compostos químicos distintos, o oxiacetilacetato de titânio,  $C_{10}H_{14}O_5Ti$  (doravante representado abreviadamente por  $TiO(acac)_2$ ), e o ácido gálico,  $C_6H_2(OH)_3COOH$ , pertencente às famílias dos complexos acetilacetatos metálicos e de compostos fenólicos bioativos, respetivamente.

Nos complexos organometálicos inserem-se os complexos acetilacetatos metálicos, os quais têm na sua constituição aniões acetilacetato e catiões metálicos, estes últimos constituídos por átomos inorgânicos de metais pesados [2], habitualmente metais de transição. No geral, são características intrínsecas destes compostos a solubilidade em líquidos orgânicos [3] e a boa estabilidade térmica [4]. Nos processos industriais destaca-se a sua utilização como catalisadores em reações químicas orgânicas, como é o caso da hidrogenação de olefinas [3] e da cura de resinas epóxi [2]; na indústria de polímeros, borrachas, plásticos [5]; nos processos de extração e separação de metais [6]; bem como, em semicondutores [7].

O ácido gálico (ácido 3,4,5-trihidroxibenzóico) é um composto natural que pode ser obtido da hidrólise de taninos [8]. Está presente em plantas, tais como o chá verde e preto [9], casca de romã [10], casca de carvalho [11] e extratos de sementes de uvas [12]. A separação destes compostos bioativos a partir das fontes naturais é em si um desafio, mas ainda assim possível mediante o recurso a técnicas cromatográficas [10]. Sabe-se que este composto possui uma significativa atividade biológica, como é exemplo disso a sua atividade antioxidante [13], anti-inflamatória [14] e antifúngica [12], bem como propriedades anticancerígenas [8], atraindo, portanto, um considerável interesse. O ácido gálico e os seus derivados (ésteres) são compostos químicos importantes utilizados no meio industrial, nomeadamente tanto na indústria alimentar como na indústria farmacêutica, caso particular da síntese do galato de propilo [10] e do antibiótico *Trimetoprim* [10] usado no tratamento de infeções, respetivamente [10,15]. Mais ainda, o ácido gálico prova ser dos componentes com maior bioatividade possibilitando o combate aos amiloides fibrilares (fibrilas proteicas), na medida em que inibe eficazmente a formação destes, os quais resultam da agregação de proteínas com

malformação, e que se depositam nos tecidos dos órgãos do corpo humano. Este composto adota, por isso mesmo, um papel de destaque no tratamento de doenças como Alzheimer e Parkinson [16].

Importa destacar que os materiais tanto de origem natural como sintética reagem muitas vezes com o oxigénio. Encontrar soluções para evitar a ocorrência destas reações é um aspeto fulcral a ser resolvido a fim de prevenir a degradação dos alimentos e com isso contribuir para a saúde do corpo humano. As referidas reações envolvem mecanismos de oxidação que compreendem, de um modo geral, os passos de iniciação, propagação e terminação. É nas reações de iniciação que surgem os radicais livres, por ação do calor, luz ou uma combinação de ambos. São espécies muito reativas e desse modo responsáveis por causar danos nas células do corpo humano uma vez que interferem nas reações metabólicas e por desencadear novas reações. São exemplos de alimentos mais sensíveis à oxidação os produtos lácteos, carne, óleos e gorduras, assim como emulsionantes, esteróis, vitaminas, fosfolípidos e carotenoides [17]. É no sentido de contrariar estes efeitos negativos que se destacam as substâncias antioxidantes, como é exemplo disso o ácido gálico, pois são uma defesa no combate à formação dos radicais livres [17]. Os antioxidantes naturais, como ácidos fenólicos, têm vindo a ser usados em produtos alimentares, tendo sido a sua introdução na dieta alimentar correlacionada com uma menor incidência de doenças como cancro, diabetes e problemas cardiovasculares [18].

A presente dissertação está organizada em sete capítulos. No capítulo “Introdução” apresenta-se uma breve contextualização do trabalho em si. Com o capítulo “A difusão e a realidade supercrítica” pretende-se clarificar o conceito de difusão bem como apresentar o conceito de fluido supercrítico e suas potencialidades. Nos terceiro e quarto capítulos, relativos à “Fundamentação teórica da medição experimental de  $D_{12}$ ” e à “Modelação de difusividades”, discutem-se os conceitos teóricos na base dos principais métodos cromatográficos existentes e dos modelos teóricos que serviram para avaliar a aplicabilidade dos resultados experimentais obtidos, respetivamente. No quinto capítulo, apresenta-se a descrição do equipamento experimental para a medição de difusividades, o procedimento associado e as condições de operação utilizadas. No sexto capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados das medições experimentais e de modelação. Por fim, no sétimo e último capítulo, apresentam-se as principais conclusões deste trabalho e ainda as propostas de trabalho futuro.



## 2. A difusão e a realidade supercrítica

No presente capítulo pretende-se essencialmente clarificar o conceito de difusão, inserido no âmbito da transferência de massa, com a exposição da sua importância em exemplos práticos do dia-a-dia bem como apresentar o conceito de fluido supercrítico e suas potencialidades.

Num dado sistema com dois ou mais componentes, no qual há uma variação da concentração com a posição, isto é, existem regiões com diferentes concentrações, entende-se o fenómeno de transferência de massa como sendo o transporte de um ou mais desses componentes no referido sistema. A transferência de massa ocorrerá no sentido de igualar o potencial químico de cada espécie na mistura. No caso de sistemas binários isto origina fluxo molar de uma zona de alta concentração para uma de baixa concentração [19].

A transferência de massa compreende dois mecanismos distintos, a difusão e a convecção. A difusão é causada pelo movimento microscópico aleatório das moléculas (ou iões), a qual, com o passar do tempo, leva à completa mistura. Por sua vez, com a introdução de agitação no sistema temos a convecção que é o meio pelo qual se acelera o processo de difusão. Ao contrário da difusão, a agitação não é um processo molecular mas antes um processo macroscópico que move porções do fluido no espaço [20].

O fluxo molar de um componente é um vetor representativo da quantidade molar, ou mássica, dessa espécie por unidade de tempo e de área perpendicular ao vetor. A relação empírica para este fluxo é conhecida pela lei de Fick, apresentada na Eq. 1, a qual define a difusão unidimensional segundo coordenadas cartesianas do componente 1 num sistema isotérmico e isobárico, razão pela qual  $C$  é a concentração total do sistema,  $y_1$  a composição molar do componente 1,  $z$  a distância e  $D_{12}$  é o coeficiente de difusão do componente 1 através do componente 2, a que Fick se referia como sendo “a constante que depende da natureza das substâncias” [19,20].

$$J_{1,z} = -D_{12}C \frac{dy_1}{dz} \quad (\text{Eq. 1})$$

A difusividade ou coeficiente de difusão é uma propriedade de transporte de um fluido (gás, líquido ou supercrítico) importante no projeto de otimização de processos químicos, à semelhança também das propriedades de transporte viscosidade e condutividade térmica [21].

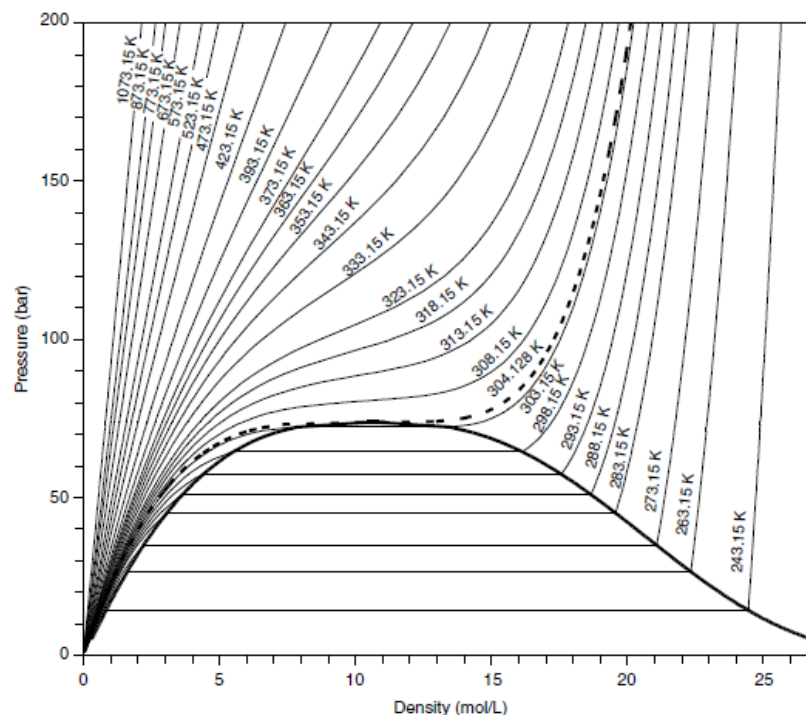
Importa referir que a morosidade característica da difusão em líquidos é responsável por limitar a velocidade global dos processos neste estado físico. Nomeadamente, a difusão, no âmbito da química, limita a velocidade de uma reação ácido-base; na fisiologia, limita a velocidade da digestão (absorção de nutrientes no intestino humano); na metalurgia, controla a velocidade de corrosão da superfície de um metal; e, na indústria química, limita a eficiência de destilações comerciais, a velocidade de reações heterogéneas que usam catalisadores porosos, bem como a velocidade de

extrações líquido-líquido [20]. Exemplos típicos de separações baseadas na transferência de massa são os processos membranares, destilação molecular, permuta iónica, adsorção e cromatografia [21].

O crescente interesse em tecnologias supercríticas, como a extração de compostos bioativos a partir de matrizes naturais usando fluidos supercríticos, em particular, o dióxido de carbono supercrítico, SC – CO<sub>2</sub>, leva à necessidade dispor de propriedades de transporte e de equilíbrio para o desenvolvimento mais preciso do projeto de equipamentos e dos processos químicos. Na última década investigaram-se, pelo menos, 300 espécies vegetais e cerca de 270 compostos bioativos, sendo este um aspeto que enfatiza atualmente a importância dos fluidos supercríticos [22].

Um fluido atinge o estado supercrítico, designando-se assim por fluido supercrítico (FSC), quando é simultaneamente comprimido e aquecido para além da sua pressão e temperatura críticas, respetivamente. Os fluidos supercríticos não sofrem liquefação mesmo sob condições de compressibilidade extrema. De referir que na proximidade do ponto crítico pequenas variações na pressão resultam em enormes variações na densidade, atenda-se para o efeito o caso concreto do dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, na Figura 1. No que diz respeito à difusividade, é maior em fluidos supercríticos do que em solventes líquidos [23], e, em relação à densidade, é da mesma ordem de grandeza em líquidos e fluidos supercríticos, o que resulta num poder solvente equivalente [24]. Regra geral, a difusividade de um FSC é da ordem de  $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , comparando com  $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  em gases e  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para líquidos [23]. Assim, em condições supercríticas, um fluido partilha as propriedades favoráveis características tanto de líquido como de gás [24].

Os fluidos supercríticos surgem, em inúmeras aplicações industriais, como uma alternativa aos solventes convencionais devido essencialmente à qualidade e pureza dos produtos finais e aos benefícios ambientais. As tecnologias envolvendo fluidos supercríticos têm emergido como uma técnica importante com aplicações diversas, por exemplo, na produção de sistemas de libertação controlada de fármacos, na prevenção da poluição, limpeza de semicondutores, em processos de cristalização, bio separações, polimerizações, reações químicas, no processamento de alimentos, tingimento e lavagem a seco e numa variedade de extrações. Em particular, o CO<sub>2</sub> é o fluido de eleição para aplicações em fase supercrítica uma vez que é uma substância não inflamável, não tóxica, de baixo custo, ambientalmente aceite, que apresenta uma temperatura crítica relativamente próxima da ambiente e uma pressão crítica moderada, sendo os referidos valores 304,1 K e 73,8 bar, respetivamente [23,24]. O CO<sub>2</sub> (O = C = O) é uma molécula não polar que no estado supercrítico é descrito como sendo um solvente hidrofóbico [23], o qual possui características que permitem a solvatação de inúmeros compostos cuja polaridade varia de não polar a moderadamente polar. Mais ainda, a polaridade é efetivamente melhorada com a adição de um cossolvente adequado [24].



**Figura 1** – Comportamento da densidade do dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , com a temperatura e a pressão. A linha a tracejado é a isotérmica, à temperatura crítica de 30,978 °C (304,1 K), que evidencia a variação da densidade com a pressão [23].

### 3. Fundamentação teórica da medição experimental de $D_{12}$

Neste capítulo apresenta-se a fundamentação teórica que está na base do principal método cromatográfico usado para a medição experimental de difusividades, e que compreende três técnicas distintas: o método cromatográfico de abertura de pico, o método cromatográfico de resposta a um impulso e o método cromatográfico de Taylor modificado. Em termos experimentais o que diferencia os métodos apresentados é o tipo de coluna de difusão utilizada que, no primeiro caso, se trata de uma coluna oca sem revestimento e, no segundo, de uma coluna oca revestida internamente por um filme polimérico [25]. Quanto ao último método referido são utilizados os dois tipos de coluna em série.

#### 3.1. Método cromatográfico de abertura de pico

O método cromatográfico de abertura de pico, em Inglês Chromatographic Peak-Broadening method, CPB, é usualmente conhecido por método de dispersão de Taylor, o qual resulta da contribuição fundamental do trabalho efetuado por Sir Geoffrey Taylor [26–28] e mais tarde por Aris [29].

O presente método foi primeiramente aplicado por Giddings *et al.* para a medição de coeficientes de difusão em fase gasosa, mais especificamente em gases a baixa pressão [30]. Após este feito, em termos cronológicos, surgiram trabalhos com medições para diversos sistemas, o que permite perceber a versatilidade e aplicabilidade do método, nomeadamente em gases densos [31], líquidos [32] e, por fim, em fluidos supercríticos [33].

O trabalho de Taylor compreende a dispersão de um soluto num solvente, a fase móvel, a circular em escoamento laminar num tubo longo e retilíneo de raio interno  $R$  [34,35]. Posteriormente, com o contributo de Aris, procedeu-se à reformulação do referido método [29]. Enquanto Taylor discute a dispersão de um soluto sujeito simultaneamente à ação da difusão molecular e do perfil da velocidade do solvente, Aris, por seu lado, apresenta uma nova abordagem para essa análise que inclui a remoção de restrições impostas nalguns dos parâmetros à custa de descrever a distribuição do soluto em termos dos seus momentos na direção do fluxo [29].

Fundamentalmente com o trabalho de Taylor, demonstra-se que a introdução de um pulso estreito (impulso) de material solúvel, o soluto, nas condições indicadas, vai abrir dando origem a um pico com forma gaussiana [34] e daí a designação, no nome, de “abertura de pico”. Nomeadamente, a distribuição da concentração de soluto depende do contributo da ação combinada da convecção na direção axial e da difusão molecular na direção radial. A convecção axial é devida ao escoamento do fluido através da área de secção reta de um tubo capilar [27]. A ação conjunta destes dois fatores é responsável pela referida abertura e, portanto, dispersão do soluto ao longo do tubo, a qual é governada por um coeficiente virtual ou difusividade que é calculado a partir das distribuições de concentração observadas [26]. Sendo o escoamento do tipo laminar, a velocidade do fluido a uma distância radial  $r$  do centro do tubo, é descrita pela Eq. 2, na qual  $\bar{u}$  é a velocidade linear média do solvente [27].

$$u = 2\bar{u} \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

Assume-se que a concentração de soluto,  $C_2$ , é simétrica em relação ao centro do tubo de tal modo que a concentração é função apenas das variáveis  $r$ ,  $z$  (coordenada axial) e  $t$  (tempo) [26]. O perfil de concentração de soluto é então descrito por [25]:

$$D_{12} \left[ \frac{1}{r} \times \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_2}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_2}{\partial z^2} \right] = \frac{\partial C_2}{\partial t} + 2\bar{u} \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \frac{\partial C_2}{\partial z} \quad (\text{Eq. 3})$$

No geral, a transferência de massa ao longo do tubo devida à difusão molecular é pequena quando comparada com a resultante da convecção. Por conseguinte, tendo por base a Eq. 3, igualmente assume-se que o termo representativo da dispersão axial,  $\frac{\partial^2 C_2}{\partial z^2}$ , é desprezável quando

comparado com  $\frac{\partial^2 C_2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_2}{\partial r}$  [27]. Esta última consideração é válida para valores de Peclet elevados, Eq. 4, no qual  $L$  é o comprimento da coluna de difusão.

$$Pe = \frac{L \bar{u}}{D_{12}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Portanto, este facto leva a que a equação fundamental de transporte apresentada, Eq. 3, seja bem aproximada por:

$$D_{12} \left( \frac{\partial^2 C_2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_2}{\partial r} \right) = \frac{\partial C_2}{\partial t} + 2\bar{u} \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \frac{\partial C_2}{\partial z} \quad (\text{Eq. 5})$$

Associada a esta equação fundamental representativa da concentração de soluto, Eq. 5, tem-se a condição inicial, dada pela Eq. 6, e as condições fronteira dadas por Eqs. 7 e 8, em que a variável  $m$  é a massa total de soluto injetada no sistema e  $\delta(z)$  é a função delta de Dirac.

$$C_2 = \frac{m}{\pi R^2} \delta(z) \quad , \quad \text{para } t = 0 \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial r} = 0 \quad , \quad \text{para } r = 0 \text{ e } r = R \quad (\text{Eq. 7})$$

$$C_2 = 0 \quad , \quad \text{para } t > 0 \text{ e } z = \pm \infty \quad (\text{Eq. 8})$$

A concentração média de soluto por área de secção reta transversal é calculada por:

$$C_m(z, t) = \frac{2}{R^2} \int_0^R C_2(r, z, t) r \, dr \quad (\text{Eq. 9})$$

Atentos na Eq. 5, Taylor [26] e Aris [29] derivaram uma solução assintótica do processo. Este comportamento é equivalente ao descrito com base no modelo de dispersão axial expresso na Eq. 10, após substituir-se a Eq. 9 na Eq. 5, a fim de calcular a distribuição de soluto ao longo do tubo. Na Eq. 10,  $C_m$  é a concentração média de soluto e  $D_{\text{axial}}$  é um coeficiente de dispersão axial aparente.

$$D_{\text{axial}} \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} = \frac{\partial C_m}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (\text{Eq. 10})$$

Por observação da Eq. 10 importa referir que o termo  $D_{\text{axial}} \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2}$  corresponde ao mecanismo difusivo e os restantes dois termos,  $\frac{\partial C_m}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial C_m}{\partial z}$ , são típicos do fluxo pistão em estado não estacionário. Apesar de Taylor ter negligenciado a difusão molecular axial, Aris mostrou que a mesma pode ser incorporada no modelo de Taylor apenas por adição do coeficiente de difusão molecular ao coeficiente de dispersão calculado por Taylor [36], de acordo com a Eq. 11. O referido comportamento assintótico é obtido quando a variável  $D_{\text{axial}}$ , dada pela Eq. 11, combina dois fenómenos que são entre si muito distintos: a convecção longitudinal, devida ao efeito do perfil parabólico da velocidade, e a difusão molecular radial. Ao combinarem-se estes dois fenómenos num

único modelo caracterizado pela sua simplicidade introduz-se uma aproximação cuja validade se restringe a colunas de comprimento infinito. Ainda com base na Eq. 11 constata-se que o termo  $\frac{R^2 \bar{u}^2}{48 D_{12}}$  tem um grande impacto na dispersão, apresentando inclusive uma relação inversa com a variável  $D_{12}$ . Deste modo, à medida que o valor desse termo for superior ao de  $D_{12}$  tem-se, em consequência disso, o facto de que qualquer aumento no coeficiente de difusão levará a uma diminuição da dispersão e, em última análise, até mesmo à sua eliminação. No que toca às restantes variáveis, a velocidade média do solvente e o raio da coluna, o seu aumento tem como consequência direta um efeito positivo na dispersão.

$$D_{\text{axial}} = D_{12} + \frac{R^2 \bar{u}^2}{48 D_{12}} \quad (\text{Eq. 11})$$

Com base na Eq. 10 e introduzindo-se na mesma uma coordenada móvel,  $z'$ , dada pela Eq. 12, obtém-se uma expressão representativa da difusão unidimensional em estado não-estacionário também conhecida por segunda lei de Fick, a Eq. 13, cuja solução analítica é a Eq. 14.

$$z' = z - \bar{u}t \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = D_{\text{axial}} \frac{\partial^2 C_m}{\partial (z')^2} \quad (\text{Eq. 13})$$

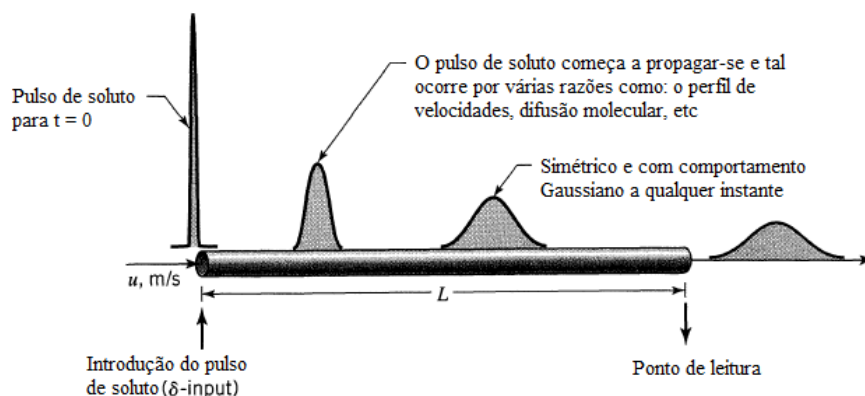
$$C_m(z, t) = \frac{m}{\pi R^2} \frac{1}{2\sqrt{\pi D_{\text{axial}} t}} \exp \left[ -\frac{(z - \bar{u}t)^2}{4 D_{\text{axial}} t} \right] \quad (\text{Eq. 14})$$

Neste contexto a expressão da segunda lei de Fick, Eq. 13, representa a mistura do soluto com o fluido envolvente, sendo o termo  $D_{\text{axial}}$  aquele que determina em termos macroscópicos o processo de mistura, de acordo com Levenspiel e Smith [37]. Para a referida expressão tem-se a condição inicial, dada pela Eq. 15, e a condição fronteira dada pela Eq. 16.

$$C_m = \frac{m}{\pi R^2} \delta(z') \quad , \quad \text{para } t = 0 \quad (\text{Eq. 15})$$

$$C_m = 0 \quad , \quad \text{para } z' = \pm\infty \quad (\text{Eq. 16})$$

Atenda-se à Figura 2, para melhor compreender o anteriormente exposto, a qual ilustra a propagação de uma certa quantidade de um pulso de soluto introduzido num sistema (pormenor do pulso de soluto para  $t = 0$  na Figura 2) percorrendo uma determinada distância  $L$ . Portanto, de acordo com a simetria própria do modelo de dispersão axial, o fenómeno difusivo de Taylor-Aris leva a que o soluto introduzido em  $z = 0$  se propague evoluindo na forma de um pico Gaussiano quando chegado ao ponto de leitura, mais afastado do local de injeção, em  $z = L$ .



**Figura 2** – A propagação do pulso de soluto de acordo com modelo de dispersão, adaptado de Wiley *et al.* [38].

O perfil de concentrações, resultante da dispersão do pulso inicial de soluto, é gaussiano se for satisfeita a condição de Levenspiel e Smith:

$$\frac{D_{axial}}{\bar{u} L} < 0,01 \quad (\text{Eq. 17})$$

Em termos físicos, quando a Eq. 17 é obedecida, o perfil de concentrações mantém a sua forma Gaussiana para qualquer instante, não existindo alterações apreciáveis durante o intervalo de tempo necessário para o fluido alcançar o ponto de leitura (pormenor na Figura 2). No entanto, para essa condição, quando se verificam valores da ordem de 0,01 ou superior, o perfil de concentrações rapidamente se aplaina e a sua forma altera-se significativamente durante o tempo necessário para o soluto chegar ao ponto de leitura (pormenor na Figura 2) [37].

Prestando agora atenção a duas situações distintas, mas muito importantes, as quais se referem, nomeadamente, às situações limite da existência  $D_{12} \rightarrow \infty$  e  $D_{12} \rightarrow 0$ . A primeira situação é o caso de difusividades binárias muito elevadas, ou seja, cuja transferência de massa é “infinita” na medida em que as moléculas difundem muito rapidamente. Quer-se com isto explicar que cada molécula de soluto percorre todas as linhas de corrente num espaço de tempo curto, movendo-se axialmente à velocidade média do solvente. Considerando-se que o perfil de velocidades no interior da coluna se propaga à velocidade média do solvente, acontece que nas condições referidas um pulso de soluto à entrada da coluna repetir-se-ia à saída da mesma, isto é, a repetição do pormenor para  $t = 0$  na Figura 2 à saída da coluna, sendo nula a variância do pico. Na segunda situação ( $D_{12} \rightarrow 0$ ), o pulso de soluto injetado assumiria um perfil hiperbólico a jusante da coluna de difusão, após o semi-tempo de passagem, ou seja, produzir-se-á um pico altamente disperso com variância elevada. Por análise do exposto é possível concluir que existe uma clara relação entre a abertura do pico, ou seja, a sua variância, e o coeficiente de difusão binária. Assim, quanto maior for a variância à saída da coluna, maior será a dispersão e por conseguinte menor o coeficiente de difusão binária.

O coeficiente de difusão binária pode obter-se a partir da variância ( $\sigma^2$ ), em unidades de comprimento ao quadrado, do perfil de concentrações no final da coluna por:

$$\sigma^2 = \frac{2 D_{\text{axial}} L}{\bar{u}} = \frac{2 D_{12} L}{\bar{u}} + \frac{2 R^2 \bar{u} L}{48 D_{12}} = LH \quad (\text{Eq. 18})$$

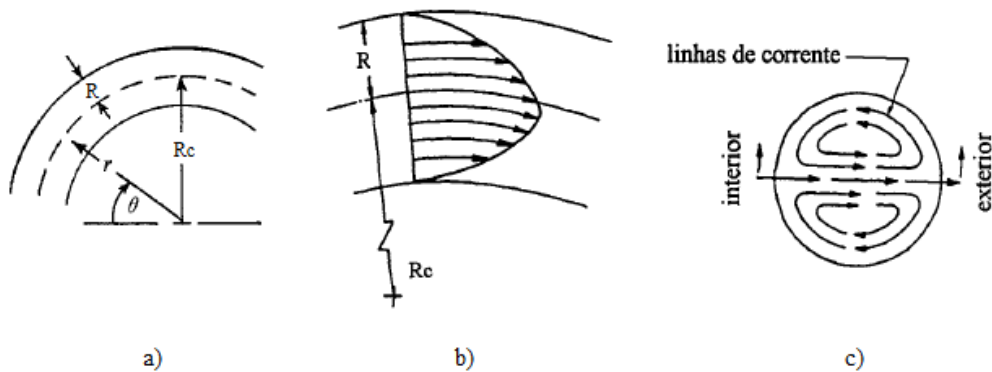
onde  $H$  é a altura de um prato teórico dada pela Eq. 19 e na qual  $W_{0.607}$  representa a meia largura do pico, em unidades de tempo, medida a 60,7% da sua altura [34]. Nesta expressão para o cálculo da variância o termo  $\frac{2 D_{12} L}{\bar{u}}$  está ligado à dispersão devida à difusão axial enquanto que o termo  $\frac{2 R^2 \bar{u} L}{48 D_{12}}$  determina a abertura do pico devida tanto ao perfil parabólico de velocidades como à difusão radial [39].

$$H = \frac{\bar{u}^2 (W_{0.607})^2}{L} \quad (\text{Eq. 19})$$

É necessário ter em conta que as Eqs. 17 e 18 foram exatamente derivadas para o caso particular de tubos retilíneos. Contudo, em termos práticos, uma coluna de comprimento considerável tem que ser enrolada em forma de bobina, de modo a possibilitar a sua colocação no interior de um forno a temperatura constante [34,39,40].

Para o caso concreto de uma coluna enrolada em bobina (observe-se as coordenadas na Figura 3a) resulta que o perfil de velocidades sofre aquilo a que se designa como sendo um alongamento [40] (pormenor identificado na Figura 3b), o que origina, em virtude disso, um movimento circulatório na secção reta da coluna, desenvolvido no seguimento das forças centrífugas existentes. O referido alongamento contribui para o aumento da dispersão do pico cromatográfico [40,41] e, com isso, para a diminuição dos valores de difusividade aparente [40]. Sabendo que a velocidade do fluido no centro da coluna atinge o seu valor máximo, na curva este é arremessado para fora e uma vez que não pode haver acumulação de massa na periferia, esse fluxo dirigido para o exterior é então compensado por um fluxo centrípeto de matéria. Em consequência do que foi dito, forma-se uma dupla hélice na secção reta da coluna, ou seja um movimento secundário circular perpendicular à direcção do fluxo, onde o fluido move-se para fora a partir do centro e para o interior a partir das paredes da coluna (pormenor na Figura 3c) [39]. Outro aspeto a referir sobre a existência deste fluxo secundário é que o mesmo aumenta o grau de mistura do soluto na coluna, provocando picos cromatográficos mais estreitos e difusividades aparentes mais elevadas [40].





**Figura 3** – Representação esquemática em a) da curvatura (adaptado de Nunge *et al.* [41]), em b) do perfil de velocidades de um escoamento laminar e em c) do fluxo secundário presentes num tubo enrolado em bobina (adaptado de [39]). Note-se que  $R$  é o raio interno e  $R_c$  é o raio de enrolamento de um tubo circular.

O enrolamento da coluna em bobina pode causar um desvio ao modelo de Taylor-Aris e é função dos números adimensionais de Reynolds ( $Re$ ), Eq. 20, e Schmidt ( $Sc$ ), Eq. 21, e de um fator geométrico ( $\xi$ ) denominado por razão de curvatura, Eq. 22, dado pela razão entre o raio de enrolamento do coluna ( $R_c$ ) e o raio interno ( $R$ ) da mesma. Importa dizer que apenas sob certas condições é que  $Re$  e  $\xi$  não são variáveis independentes e é aliás a sua conjugação no denominado número adimensional de Dean, Eq. 23, quem determina o comportamento dispersivo bem como a relação entre as forças centrífugas e de inércia [36,39]. Nestas expressões,  $\rho$  é a densidade do solvente e  $\mu$  é a viscosidade dinâmica do solvente.

$$Re = \frac{\rho \bar{u} 2 R}{\mu} \quad (\text{Eq. 20})$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{12}} \quad (\text{Eq. 21})$$

$$\xi = \frac{R_c}{R} \quad (\text{Eq. 22})$$

$$De = Re \xi^{-1/2} \quad (\text{Eq. 23})$$

Com base nos números adimensionais previamente apresentados aproveita-se agora para explicar que o efeito de abertura de pico cromatográfico é devido a um termo proporcional a  $Re^2 Sc \xi^{-2}$ , o qual é dominante para baixos valores de  $Re$  se  $\xi < 10$ . Por seu lado o efeito de encurtamento do pico cromatográfico que é proporcional a  $(De^2 Sc)^2$  apenas é dominante para valores de  $Re$  mais elevados [40]. No que toca aos efeitos do fluxo secundário na coluna, os mesmos são considerados desprezáveis, uma vez satisfeita a condição expressa pela Eq. 24 [36,42,43].

$$De Sc^{1/2} < 10 \quad (\text{Eq. 24})$$

No pequeno percurso entre a coluna e detetor ocorrem perturbações motivadas por variações de pressão e temperatura, que são desprezáveis quando é cumprida a condição dada por [45]:

$$\frac{\bar{u} L}{D_{\text{axial}}} > 1000 \quad (\text{Eq. 25})$$

Uma vez satisfeitas as condições dadas pelas Eqs. 24 e 25, calcula-se o coeficiente de difusão binário pela Eq. 26, por rearranjo da Eq. 18. Analisando a Eq. 26 resulta que em consequência desta ser uma equação quadrática há duas soluções possíveis para quantificar  $D_{12}$ , no entanto, apenas uma solução possui significado físico. De acordo com o trabalho desenvolvido por Giddings e Seager [30] a raiz negativa da Eq. 26 só tem sentido quando a velocidade do solvente na coluna excede a velocidade ótima ( $\bar{u}_{\text{ótima}}$ ), Eq. 27, que minimiza a altura de um prato teórico, o parâmetro  $H$  da Eq. 19. Sabendo-se que a  $\bar{u}_{\text{ótima}}$  é normalmente muito baixa para sistemas líquidos e supercríticos e, portanto, com facilidade superável pela velocidade do solvente, para valores inferiores à  $\bar{u}_{\text{ótima}}$  procede-se, então à escolha do sinal positivo na Eq. 26 [34].

$$D_{12} = \frac{\bar{u}}{4} \left[ H \pm \left( H^2 - \frac{R^2}{3} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{Eq. 26})$$

$$\bar{u}_{\text{ótima}} = \sqrt{48} \left( \frac{D_{12}}{R} \right) \quad (\text{Eq. 27})$$

O método cromatográfico de abertura de pico apresenta como grande vantagem o facto de possibilitar a obtenção de coeficientes de difusão experimentais com precisão num curto espaço de tempo [34]. A maior desvantagem deste método reside no facto de apenas serem medidos coeficientes de difusão a diluição infinita, porque são injetadas quantidades até 1  $\mu\text{L}$ , encontrando-se este facto discutido num artigo de revisão da autoria de Ignacio Medina [24], que refere que uma mistura de soluto com dióxido de carbono supercrítico não alcança o estado supercrítico na maioria das posições axiais da coluna de difusão o que leva a que as medições indiquem uma anomalia quando uma relativa grande quantidade de soluto é injetada. O mesmo refere ainda que este método não é apropriado para medição de difusividades em condições na vizinhança do ponto crítico, quando se efetuam experiências com fluidos supercríticos, devido à redução do seu poder solvente [24]. Para além de tudo isto, o sistema experimental é igualmente sensível a fenómenos como: a queda de pressão, negligenciável para velocidades baixas, já que a pressão influencia a precisão das medições devido à sensibilidade à densidade e à viscosidade [46]; dispersão inicial do soluto na zona de injeção; fluxo secundário na coluna, que não é problema desde que seja respeitada a condição da Eq. 24; e, adsorção nas paredes da mesma, o que compromete a simetria dos picos registados [34,46]. Repare-se que o método de dispersão de Taylor assume a não existência de adsorção do soluto na coluna, de acordo com Madras *et al.* [47].

Com a finalidade de se analisarem as curvas resposta dos perfis de concentração, com vista a extrair os valores de difusividades, existem várias técnicas como, por exemplo, o método gráfico, o método dos momentos e o método do ajuste [48].

A determinação de  $D_{12}$  pelo método gráfico baseia-se na aplicação da Eq. 26.

Por sua vez para o método dos momentos,  $D_{12}$  determina-se pela Eq. 28, obtida por simplificação da Eq. 18, desprezando-se o termo  $\frac{2 D_{12} L}{\bar{u}}$ , com um erro atribuído de cerca de 1% [48]. Esta aproximação é válida tendo em conta o simples pormenor de que a difusividade é da ordem de  $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , para fluidos supercríticos e líquidos, respetivamente [23]. Uma vez que estes dois métodos têm como génese a mesma equação, vem que são considerados similares.

$$D_{12} = \frac{R^2 \bar{t}}{24 \sigma^2} \quad (\text{Eq. 28})$$

Nesta equação o tempo médio e a variância calculam-se pelos três momentos temporais do perfil da curva de distribuição de concentrações, de acordo com as expressões das Eq. 29, o momento temporal zero, Eq. 30, o primeiro momento temporal, e Eq. 31, o segundo momento temporal [48].

$$S = \int_0^{\infty} C(t) dt \quad (\text{Eq. 29})$$

$$\bar{t} = \frac{1}{S} \int_0^{\infty} t C(t) dt \quad (\text{Eq. 30})$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{S} \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 C(t) dt \quad (\text{Eq. 31})$$

Por último, resta referir o método do ajuste, segundo o qual se calcula o tempo médio e a variância por ajuste não linear do perfil teórico à curva de concentrações experimentais, minimizando-se a raiz quadrada do erro quadrático médio ou erro do ajuste ( $\varepsilon$ ) [25]:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\int_{t_1}^{t_2} [C_{\text{exp}}(t) - C_{\text{teórica}}(L, t)]^2 dt}{\int_{t_1}^{t_2} [C_{\text{exp}}(t)]^2 dt}} \quad (\text{Eq. 32})$$

em que  $t_1$  e  $t_2$  são os períodos de tempo escolhidos para esse ajuste, com  $t_1 < t_2$ , entre os quais se comparam as curvas teórica (Eq. 14) e experimental para uma altura superior a 10% da altura dos picos [49].

Com base no enunciado por Funazukuri *et al.*, os valores para  $\varepsilon$  inferiores a 1% [25] indicam um excelente ajuste e os valores inferiores a 2% [44] ou até 3% indicam um ajuste aceitável [25,50].

Os valores de  $D_{12}$  obtidos a partir das curvas de concentração pelo método do ajuste, no domínio de tempo indicado ( $t_1$  e  $t_2$ ), são mais precisos do que os obtidos pelo método dos momentos [25,49].

Segundo Kong *et al.* [51], o método dos momentos sobrestima os erros relacionados com o início da formação e o fim (as caudas) dos perfis das curvas de concentração obtidos experimentalmente, em especial, nos momentos mais elevados, de acordo com o trabalho de Wakao e Kaguei [52].

### 3.2. Método cromatográfico de reposta a um impulso

O método cromatográfico de resposta a um impulso denomina-se, no seu idioma original, por Chromatographic Impulse Response method, CIR.

Este método, em particular desenvolvido e adotado por Funazukuri *et al.* [25,53], surge também como uma alternativa para colmatar os problemas anteriormente identificados, associados com o método cromatográfico de abertura de pico (CPB). Este método tem por base o trabalho de Lai e Tan [46], os quais usaram uma coluna capilar composta por um filme de polietileno glicol, a revestir a sua parede interna, com vista a evitar picos assimétricos (distorção ou presença de caudas) resultantes da adsorção às paredes da coluna, aspeto que pode ser minimizado mediante uma escolha apropriada do tipo de polímero a aplicar no revestimento do interior da coluna de difusão [25].

O presente método permite, a partir dos perfis de concentração, a obtenção, com uma elevada precisão, do coeficiente de difusão binário ( $D_{12}$ ), bem como do fator de retenção ( $k$ ) de solutos polares, líquidos viscosos ou sólidos [25]. Para além da determinação de  $D_{12}$  e  $k$  é possível inclusive, a partir deste último, estimar o volume molar parcial de um soluto [25] e a sua solubilidade [54]. A aplicabilidade do método CIR é tal, que importa referir a sua ampla utilização na medição das propriedades físico-químicas referidas, solubilidade e fator de retenção, em áreas como a cromatografia gasosa, a cromatografia líquida e a cromatografia com fluidos supercríticos [25].

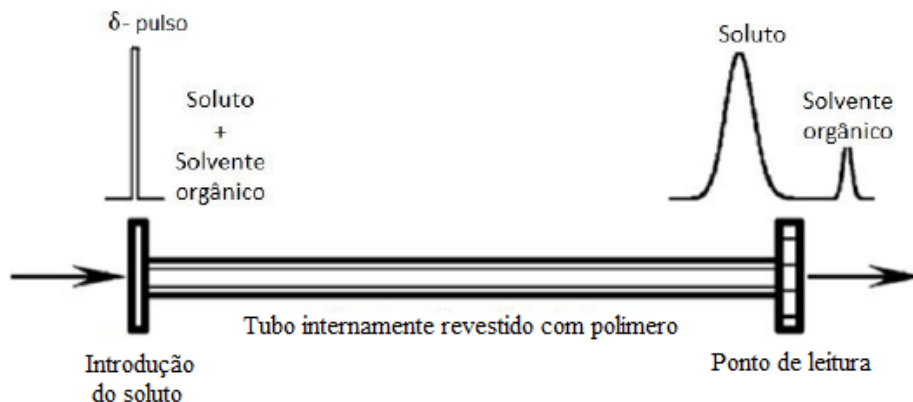
O fator de retenção, também designado por fator de capacidade, é definido como sendo a razão entre a concentração de soluto na fase polímero e a concentração do mesmo na fase móvel (solvente). Na prática esta quantificação é possível através da medição dos tempos de retenção dos picos, quando conhecidos, a partir de:

$$k = \frac{t_{\text{solute}} - t_{\text{inerte}}}{t_{\text{solute}}} \quad (\text{Eq. 33})$$

onde,  $t_{\text{solute}}$  e  $t_{\text{inerte}}$  são o tempo de retenção do soluto e da substância inerte, respetivamente [25]. Uma alternativa, a esta Eq. 33, é através do primeiro momento e da velocidade do solvente quando não é aplicado o método do ajuste [25].

À semelhança do verificado no método cromatográfico de abertura de pico, também no método CIR um pulso de soluto, no estado puro ou dissolvido num solvente orgânico, é injetado num tubo cilíndrico, a coluna de difusão, no interior da qual o solvente move-se em escoamento laminar com o simples pormenor de que esta coluna contém um revestimento interno de polímero [25], como está

representado na Figura 4. O material adsorvente pode apresentar maior afinidade com o soluto ou com o solvente, dependendo da natureza dos mesmos. Portanto, é devido ao revestimento de polímero que é realizável a separação dos picos resultantes da introdução, por exemplo, de múltiplos solutos dissolvidos num único solvente, sendo posteriormente possível obterem-se os valores de  $D_{12}$  de acordo com o relatado por Funazukuri *et al.* [55].



**Figura 4** – Representação esquemática do tubo internamente revestido por polímero utilizado no método cromatográfico de resposta a um impulso (CIR), adaptado de Funazukuri *et al.* [25].

Tendo por base a Figura 4 é mais fácil compreender a circunstância de que quando uma mistura é injetada, tanto o soluto como o solvente orgânico são cromatograficamente separados ao longo do seu percurso no interior da coluna de difusão, uma vez que apresentam diferentes fatores de retenção [25].

A equação fundamental associada ao método CIR é exatamente a mesma que a utilizada no método de abertura de pico, Eq. 3, com iguais condições fronteira para  $r = 0$  (Eq. 7) e para  $z = \pm \infty$  (Eq. 8), tendo porém, como condição inicial, a definida pela Eq. 34 para  $t = 0$  e, como nova condição fronteira, a Eq. 35 para  $r = R$ , motivada pela presença do filme de polímero da coluna. Residem aqui as diferenças do método CIR para o método CPB [25]. O sistema de equações identificado pela Eq. 35 não é mais do que a condição de equilíbrio instantâneo atingido pelo soluto entre a fase estacionária de polímero e a fase móvel de solvente, com  $q$  a representar a quantidade de soluto adsorvido por unidade de área de superfície na parede interna da coluna de difusão, sendo  $q = q(C_2) = \frac{R}{2} k C_2$  a isotérmica linear assumida [25,51,53].

$$C_2 = \left( \frac{m}{\pi R^2} \right) \frac{\delta(z)}{1+k}, \quad \text{para } t = 0 \quad (\text{Eq. 34})$$

$$\begin{cases} \frac{\partial q}{\partial t} = -D_{12} \frac{\partial C_2}{\partial r} \Leftrightarrow k \frac{\partial C_2}{\partial t} = -\frac{2 D_{12}}{R} \frac{\partial C_2}{\partial r} \\ q = q(C_2) = \frac{R}{2} k C_2 \end{cases}, \quad \text{para } t > 0 \text{ e } r = R \quad (\text{Eq. 35})$$

Nas Eqs. 34 e 35 assume-se que o valor do fator de retenção ( $k$ ) é constante, gozando este de independência em relação à variável tempo e às coordenadas quer radial quer axial, ao longo da coluna, contudo dependente das condições de operação temperatura e pressão [25].

No método CIR, com modelo de adsorção linear incluído, é a partir da Eq. 36 que é possível calcular a concentração média de soluto por área de secção reta da coluna de difusão, resultando esta mesma expressão da aproximação a uma solução analítica do tipo Gaussiano [51]. Na Eq. 36 os parâmetros  $a_{\text{CIR}}$  e  $U_{\text{CIR}}$  são dados pelas Eqs. 37 e 38, respetivamente. Mais especificamente a Eq. 36 é solução analítica da Eq. 39, a qual se obtém por simplificação da equação fundamental desenvolvida por Golay no seu trabalho de desenvolvimento da teoria associada ao método CIR, simplificação essa posteriormente validada e demonstrada por Kong *et al.* [50].

$$C_m(z, t) = \left(\frac{m}{\pi R^2}\right) \frac{1}{(1+k)\sqrt{4\pi a_{\text{CIR}} t}} \exp\left[-\frac{(z - U_{\text{CIR}} t)^2}{4 a_{\text{CIR}} t}\right] \quad (\text{Eq. 36})$$

$$a_{\text{CIR}} = \frac{D_{12}}{1+k} + \frac{1+6k+11k^2 R^2 U_{\text{CIR}}^2}{1+k} \frac{1}{48 D_{12}} \quad (\text{Eq. 37})$$

$$U_{\text{CIR}} = \frac{\bar{u}}{1+k} \quad (\text{Eq. 38})$$

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = a_{\text{CIR}} \frac{\partial^2 C_m}{\partial (z)^2} \quad (\text{Eq. 39})$$

A difusividade ( $D_{12}$ ) e o fator de retenção ( $k$ ) são dois parâmetros que podem simultaneamente determinar-se por dois dos métodos previamente abordados, refira-se, o método do ajuste e o método dos momentos.

A determinação segundo o método do ajuste compreende a minimização da raiz quadrada do erro quadrático médio ( $\varepsilon$ ) dado pela Eq. 32. De igual modo reitera-se a premissa relativa à qualidade do ajuste ao perfil de concentrações, o qual é aceitável para valores de  $\varepsilon$  inferiores a 3% e excelente para valores inferiores a 1% [50]. O fator de retenção obtém-se por manipulação da Eq. 38 enquanto que a difusividade se calcula por [50]:

$$D_{12} = \frac{\frac{1+6k+11k^2 R^2 U_{\text{CIR}}^2}{1+k} \frac{1}{24 a_{\text{CIR}}}}{1 + \sqrt{1 - \left(\frac{1+6k+11k^2 R^2 U_{\text{CIR}}^2}{1+k} \frac{1}{12 a_{\text{CIR}}^2}\right)}} \quad (\text{Eq. 40})$$

Por sua vez, por aplicação do método dos momentos, pode-se então calcular o primeiro momento temporal, o tempo médio ( $\bar{t}$ ) por Eq. 30, e o segundo momento temporal, a variância ( $\sigma^2$ ), por Eq. 31. No entanto, em alternativa, estes podem ser também calculados por:

$$\bar{t} = \frac{L}{U_{\text{CIR}}} \left( 1 + 2 \frac{a_{\text{CIR}}}{L U_{\text{CIR}}} \right) \quad (\text{Eq. 41})$$

$$\sigma^2 = 2 \left( \frac{L}{U_{\text{CIR}}} \right)^2 \frac{a_{\text{CIR}}}{L U_{\text{CIR}}} \left( 1 + 4 \frac{a_{\text{CIR}}}{L U_{\text{CIR}}} \right) \quad (\text{Eq. 42})$$

Conhecidos os referidos momentos é assim possível determinar os valores de  $k$  e  $D_{12}$  por Eqs. 43 e 44, mediante a substituição de  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  dados por Eqs. 45, 46 e 47, respetivamente [51].

$$k = \frac{2(2 - \alpha)}{3 + \sqrt{1 + 4\alpha}} \frac{\bar{u} \bar{t}}{L} - 1 \quad (\text{Eq. 43})$$

$$D_{12} = \frac{2\gamma}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma}} L \bar{u} \quad (\text{Eq. 44})$$

$$\alpha = \frac{\sigma^2}{(\bar{t})^2} \quad (\text{Eq. 45})$$

$$\beta = \frac{2\alpha - 1 + \sqrt{1 + 4\alpha}}{4(2 - \alpha)} \quad (\text{Eq. 46})$$

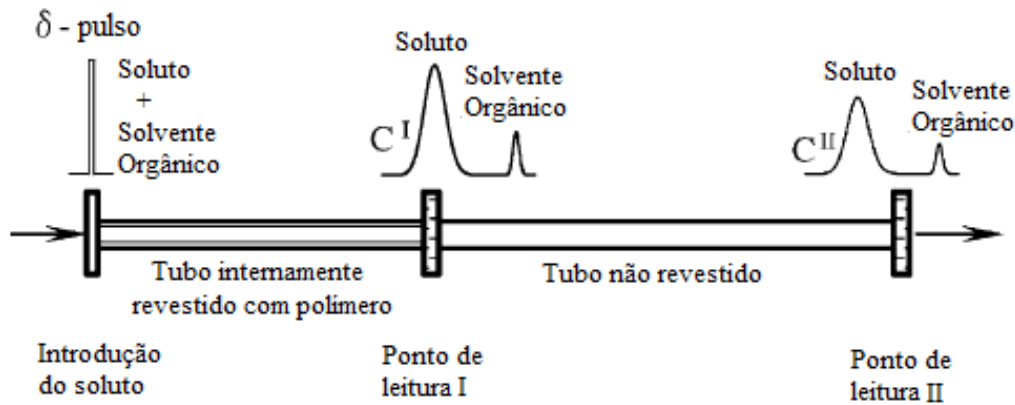
$$\gamma = \frac{1 + 6k + 11k^2}{(1 + k)^2} \frac{R^2}{48L^2} \quad (\text{Eq. 47})$$

Embora sabendo-se, como anteriormente foi referido, que o método dos momentos é menos preciso do que o método do ajuste [25,49], a verdade é que o primeiro pode ser usado com vantagem para gerar as primeiras estimativas dos parâmetros associados ao segundo [50].

### 3.3. Método cromatográfico de dispersão de Taylor modificado

O método cromatográfico de dispersão de Taylor modificado surge como uma alternativa ao método cromatográfico de abertura de pico, para a medição de difusividades de substâncias cuja injeção na coluna de difusão é inviável, como é o caso concreto de sólidos ou líquidos altamente viscosos [25].

Este método, como se ilustra na Figura 5, envolve duas colunas de difusão distintas, sendo a primeira uma coluna capilar revestida internamente por um filme de polímero, seguida de uma segunda coluna capilar não revestida. A ordem de colocação destas colunas de difusão é importante, pois é a partir da mesma que é possível a separação cromatográfica dos picos, tanto do soluto como do solvente orgânico, imediatamente antes de se atingir o final da primeira coluna (pormenor do ponto de leitura I na Figura 5) [25].



**Figura 5** – Representação esquemática da coluna de difusão não revestida, precedida por um tubo revestido com polímero, segundo o método cromatográfico de dispersão de Taylor modificado. Adaptado de Funazukuri *et al.* [25].

Procede-se à medição da curva resposta em dois pontos de leitura bem definidos do equipamento, que se encontram no início e final da coluna de difusão não revestida (ver Figura 5). É com base na diferença entre os valores de variância de ambos os perfis de concentração medidos nesses dois pontos que são determinadas as difusividades [25].

De modo análogo ao método cromatográfico de abertura de pico, também neste método a concentração média por área de seção de um pulso de soluto introduzido numa corrente em escoamento laminar ao longo de um tubo circular é descrito pelas Eqs. 10 e 11. As condições inicial e fronteira associadas ao método de dispersão de Taylor modificado são dadas por Eqs. 48 e 49, respetivamente [25].

A solução das Eqs. 10, 11, 8, 48 e 49 é obtida pelo integral de convolução expresso pela Eq. 50, ao qual está associado a transformada de Laplace inversa  $f(t)$ , Eq. 51, da função de transferência  $F(s)$  [25].

$$C_m = 0 \quad , \text{ para } t = 0 \quad (\text{Eq. 48})$$

$$C_m = C_{\text{exp}}^I(t) \quad , \text{ para } z = 0 \quad (\text{Eq. 49})$$

$$C_m^{\text{II}}(t) = \int_0^t C_{\text{exp}}^I(\xi) \cdot f(t - \xi) d\xi \quad (\text{Eq. 50})$$

$$f(t) = \frac{L}{\sqrt{4\pi D_{\text{axial}} t^3}} \cdot \exp \left[ \frac{-(L - \overline{u} t)}{4 D_{\text{axial}} t} \right] \quad (\text{Eq. 51})$$

Como definido pela Eq. 52,  $F(s)$  é igual à razão da transformada de Laplace do sinal de saída,  $C_{\text{exp}}^{\text{II}}(t)$  e do sinal de entrada,  $C_{\text{exp}}^I(t)$ , onde  $C_{\text{exp}}^I(t)$  e  $C_{\text{exp}}^{\text{II}}(t)$  são as concentrações em dois pontos diferentes espaçados por  $L$  [25].



$$F(s) = \frac{\int_0^\infty C_{\text{exp}}^{\text{II}}(t) e^{-st} dt}{\int_0^\infty C_{\text{exp}}^{\text{I}}(t) e^{-st} dt} = \exp \left[ \frac{L \bar{u} \left( 1 - \sqrt{1 + 4 D_{\text{axial}} s / \bar{u}^2} \right)}{2 D_{\text{axial}}} \right] \quad (\text{Eq. 52})$$

O sinal de saída calcula-se por Eqs. 50 e 51, com valores estimados para  $\bar{u}$  e  $D_{12}$ . O valor da difusividade escolhe-se mediante a minimização da raiz quadrada do erro quadrático médio ( $\varepsilon$ ) dado por Eq. 32, sendo que nesta se aplica os termos  $C_{\text{exp}}^{\text{II}}(t)$  e  $C_{\text{m}}^{\text{II}}(t)$  em vez de  $C_{\text{exp}}(t)$  e  $C_{\text{m}}(L, t)$ , respetivamente [25].

Resta ainda salientar que o método de dispersão de Taylor modificado aplicado mesmo para compostos polares, como o fenol, consegue medir com precisão valores de difusividades a partir das curvas resposta obtidas nos dois pontos de leitura [56].

## 4. Modelação de difusividades

A difusividade enquanto propriedade de transporte característica de fluidos é extremamente importante tanto no campo da investigação como da indústria e, desse modo, a modelação rigorosa de difusividades surge como uma mais-valia para descrever e melhor conhecer o seu comportamento.

De seguida apresentam-se as equações, existentes na literatura, alvo de estudo para o cálculo de difusividades. Nas variáveis utilizadas, o índice 1 refere-se ao solvente e o índice 2 ao soluto.

Os valores de difusividade calculam-se pelos modelos apresentados, sendo posteriormente comparados com os dados experimentais obtidos nesta dissertação, cujos desvios médios (AARD's) associados são calculados por:

$$\text{AARD}(\%) = \frac{1}{\text{NP}} \sum_{i=1}^{\text{NP}} \left| \frac{D_{12}^{\text{exp}} - D_{12}^{\text{cal}}}{D_{12}^{\text{exp}}} \right|_i \times 100 \quad (\text{Eq. 53})$$

### 4.1. Teorias do Volume Livre

As teorias do volume livre revestem-se de um grande interesse ao nível dos coeficientes de transporte, autodifusão ( $D_{11}$ ), viscosidade ( $\mu$ ) e condutividade térmica ( $\lambda$ ), sendo que, devido ao âmbito da presente dissertação, será dado o devido enfoque às autodifusividades. O coeficiente de autodifusão diz respeito ao transporte, a nível microscópico, de moléculas assinaladas, regra geral com isótopos, através de um fluido de partículas idênticas. Partindo-se de uma distribuição não uniforme de moléculas marcadas num fluido, o fenómeno de difusão vai homogeneizar esse mesmo fluido, e a taxa à qual as heterogeneidades do meio são suavizadas é determinada pelo valor de  $D_{11}$ . Por seu lado o coeficiente de difusão binária a diluição infinita ( $D_{12}^\infty$ ), associado ao transporte de

massa de um dado soluto infinitamente diluído num solvente, é uma propriedade de transporte fulcral. De facto, nalguns processos industriais, tais como os relacionados com a extração supercrítica, os meios são muitas vezes infinitamente diluídos. A partir de  $D_{12}^{\infty}$  é possível estimar os coeficientes de intradifusão típicos de misturas concentradas ( $D_{12}$ ) [57].

A abordagem do volume livre ( $V_f$ ) estabelece que as propriedades de transporte de fluidos densos dependem da expansão relativa a partir de um volume molar intrínseco ( $V_i$ ) [57].

A importância dos modelos baseados nas teorias do volume livre deve-se aos seguintes factos [57]:

- i. A sua simplicidade e o número reduzido de parâmetros, habitualmente entre 2 a 4;
- ii. Os parâmetros têm, quase sempre, um significado físico preciso, tornando os modelos inteligíveis;
- iii. São aplicáveis em gamas largas de temperatura e pressão, uma vez que contêm a dependência nestas variáveis;
- iv. As principais teorias baseiam-se na mecânica estatística, conferindo-lhes solidez em termos teóricos;
- v. Podem-se estender facilmente a sistemas multicomponente.

#### 4.1.1. Modelo de Dymond-Hildebrand-Batchinski (DHB)

Habitualmente identifica-se este modelo pelo acrónimo DHB, sendo importante referir que o mesmo deve corretamente atribuir-se ao contributo sucessivo de Dymond, Hildebrand e Batschinski [58,59].

O trabalho de Hildebrand para autodifusão [60], baseado e adaptado no trabalho de Batschinski para líquidos reais, sugere uma dependência linear da autodifusão em relação ao volume livre molar, Eq. 54 [57]. Em 1974, com os resultados obtidos por Dymond para sistemas de esfera rígida, este sugeriu que a expressão a usar seria a Eq. 55, onde introduziu uma dependência com a raiz quadrada da temperatura [57].

$$D_{12} \propto (V_m - V_D) \quad (\text{Eq. 54})$$

$$D_{12} = B_{\text{DHB}} \sqrt{T} (V_m - V_D) \quad (\text{Eq. 55})$$

O presente modelo, expresso pela Eq. 55, baseia-se na teoria do volume livre e apresenta dois parâmetros de ajuste, o parâmetro  $B_{\text{DHB}}$  característico do par soluto-solvente e o parâmetro  $V_D$ , uma constante relacionada com o solvente, designada por volume de empacotamento máximo, apresentando unidades de  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1/2}$  e  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , respetivamente. Neste  $k_B$  representa a constante de Boltzmann, a qual toma o valor  $1,380658 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

#### 4.1.2. Modelo preditivo TLSM

O modelo preditivo denominado por Tracer Liu-Silva-Macedo, abreviadamente TLSM [61,62], é dado pela Eq. 56. É preditivo pois permite o cálculo de  $D_{12}$  à temperatura absoluta  $T$  (K) e densidade do solvente em número,  $\rho_{d,1}$  ( $\text{cm}^{-3}$ ), conhecendo-se apenas três parâmetros iniciais por molécula, os quais são a massa molar ( $M_i$ ), o diâmetro molecular de Lennard-Jones ( $\sigma_{LJ,i}$ ) e a energia de interação de Lennard-Jones ( $\frac{\varepsilon_{LJ,i}}{k_B}$ ). É um modelo híbrido pois compreende um termo do volume livre (envolvendo a densidade reduzida do solvente) e um termo exponencial com a energia de ativação (envolvendo apenas a temperatura absoluta).

$$D_{12} = \frac{21,16}{\rho_{d,1} \sigma_{\text{eff},12}^2} \left( \frac{1000 R_g T}{M_{12}} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{0,75 \rho_1^*}{1,2588 - \rho_1^*} - \frac{0,27862}{T_{12}^*} \right) \quad (\text{Eq. 56})$$

Na Eq. 56,  $R_g$  é a constante universal dos gases perfeitos e toma o valor  $8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\rho_1^*$  é a densidade reduzida do solvente, dada pela Eq. 57,  $T_{12}^*$  é a temperatura reduzida, dado pela Eq. 58,  $M_{12}$  é a massa molar reduzida do sistema, dada pela Eq. 59, em  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , e  $\sigma_{\text{eff},i}$  é o diâmetro efetivo de esfera rígida calculado pela Eq. 60.

$$\rho_1^* = \rho_{d,1} \sigma_{\text{eff},12}^3 = \rho_1 \frac{N_{\text{av}}}{M_1} \sigma_{\text{eff},12}^3 \quad (\text{Eq. 57})$$

$$T_{12}^* = \frac{T}{\left( \frac{\varepsilon_{LJ,12}}{k_B} \right)} \quad (\text{Eq. 58})$$

$$M_{12} = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (\text{Eq. 59})$$

$$\sigma_{\text{eff},i}(T_i^*) = \sigma_{LJ,i} 2^{1/6} [1 + (1,3229 T_i^*)]^{1/6} \quad (\text{Eq. 60})$$

Os parâmetros binários de Lennard-Jones são calculados a partir dos valores dos puros pelas regras de combinação dadas pelas equações seguintes:

$$\sigma_{LJ,12} = \frac{\sigma_{LJ,1} + \sigma_{LJ,2}}{2} \quad (\text{Eq. 61})$$

$$\frac{\varepsilon_{LJ,12}}{k_B} = \sqrt{\frac{\sigma_{LJ,1}^3 \left( \frac{\varepsilon_{LJ,1}}{k_B} \right) \times \sigma_{LJ,2}^3 \left( \frac{\varepsilon_{LJ,2}}{k_B} \right)}{\sigma_{LJ,12}^3}} \quad (\text{Eq. 62})$$

Para uma dada molécula calcula-se, quando desconhecidos, o diâmetro molecular de Lennard-Jones pela Eq. 60, também aplicável quer seja para solvente ( $i = 1$ ), soluto ( $i = 2$ ), ou sistema binário ( $i = 12$ ), bem como a energia de interação de Lennard-Jones pela Eq. 63, para a qual é

necessário ter em conta as restrições associadas dadas por Eqs. 64 e 65, com  $T_{c,i}$  em K,  $P_{c,i}$  em bar e  $V_{c,i}$  em  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$$\frac{\varepsilon_{LJ,i}}{k_B} = 0,744 T_{c,i}, \text{ com } i = 1,2 \quad (\text{Eq. 63})$$

$$\frac{T_{c,i}}{P_{c,i}} \leq 100 \Rightarrow \sigma_{LJ,i}^3 = 0,17791 + 11,779 \left( \frac{T_{c,i}}{P_{c,i}} \right) - 0,049029 \left( \frac{T_{c,i}}{P_{c,i}} \right)^2 \quad (\text{Eq. 64})$$

$$\text{se } \frac{T_{c,i}}{P_{c,i}} > 100 \Rightarrow \sigma_{LJ,i} = 0,809 V_{c,i}^{1/3} \quad (\text{Eq. 65})$$

#### 4.1.3. Correlação TL $\text{SM}_d$ (um parâmetro)

A partir do modelo anterior, TL $\text{SM}$ , os autores geraram uma correlação, introduzindo como parâmetro de ajuste uma constante de interação binária,  $k_{12,d}$ , na regra de combinação do diâmetro molecular dada pela Eq. 61. Desse modo as Eqs. 61 e 62 são substituídas pelas Eqs. 66 e 67, respetivamente [62].

$$\sigma_{LJ,12} = (1 - k_{12,d}) \frac{\sigma_{LJ,1} + \sigma_{LJ,2}}{2} \quad (\text{Eq. 66})$$

$$\frac{\varepsilon_{LJ,12}}{k_B} = \frac{8 \left( \sqrt{\sigma_{LJ,1}^3 \left( \frac{\varepsilon_{LJ,1}}{k_B} \right) \times \sigma_{LJ,2}^3 \left( \frac{\varepsilon_{LJ,2}}{k_B} \right)} \right)}{(\sigma_{LJ,1} + \sigma_{LJ,2})^3} \quad (\text{Eq. 67})$$

Sumariamente,  $D_{12}$  pode prever-se por este modelo TL $\text{SM}_d$  como função de  $T$  e  $\rho_{d,1}$ , conhecendo-se apenas três parâmetros iniciais por molécula ( $M, \sigma_{LJ}$  e  $\varepsilon_{LJ}/k_B$ ) e a constante de interação binária  $k_{12,d}$  [62]. Importa realçar que com a versão preditiva (modelo TL $\text{SM}$ ) atinge-se um AARD = 15,71% para 296 sistemas binários de 5279 pontos experimentais. Com a correlação a um parâmetro (TL $\text{SM}_d$ ) consegue-se um AARD = 3,89%, para a mesma base de dados.

## 4.2. Teoria hidrodinâmica

Na base da teoria hidrodinâmica do transporte está a equação de Nernst-Einstein, Eq. 68, que relaciona a difusividade de uma partícula, num meio fluido em estado estacionário, com a sua mobilidade, definida por  $\frac{u}{F}$ , onde  $u$  é a velocidade de partícula sujeita à ação de uma força,  $F$ . A mobilidade é dada pela lei de Stokes, Eq. 69, para o caso particular da difusão de uma molécula num meio contínuo de viscosidade  $\mu$  [63].

$$D = k_B T \frac{u}{F} \quad (\text{Eq. 68})$$

$$\frac{u}{F} = \frac{1}{6 \pi \left(\frac{\sigma}{2}\right) \mu} \quad (\text{Eq. 69})$$

#### 4.2.1. Relação de Stokes-Einstein

É através da combinação das Eqs. 68 e 69 que resulta a relação de Stokes-Einstein [24,34], dada pela Eq. 70, segundo a qual o coeficiente de difusão binário, deverá ser diretamente proporcional à razão entre a temperatura absoluta ( $T$ ) e a viscosidade do solvente ( $\mu_1$ ). Esta proporcionalidade tem por base a hipótese de a molécula de soluto ser esférica e rígida e se mover através de um meio contínuo de solvente (isto é,  $\sigma_1 \ll \sigma_2$ ), em condições de diluição infinita [20]. Nesta relação  $\sigma_2$  representa o diâmetro molecular do soluto.

$$D_{12} = \frac{k_B}{6 \pi \left(\frac{\sigma_2}{2}\right)} \frac{T}{\mu_1} \quad (\text{Eq. 70})$$

#### 4.2.2. Equação de Wilke-Chang

A equação de Wilke-Chang [63,64], Eq. 71, surge como uma modificação à relação de Stokes-Einstein. Nesta,  $T$  é a temperatura absoluta em K,  $\mu_1$  é a viscosidade do solvente em cP,  $M_1$  é a massa molar do solvente em  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $V_{\text{TC,bp},2}$  é o volume molar do soluto à temperatura normal de ebulição em  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , estimado pelo método de Tyn e Calus (TC), Eq. 72 [63], e  $\phi$  é o fator adimensional de associação do solvente que, para o caso específico do etanol, toma o valor de 1,5. A Eq. 73 é aplicável para misturas SC-CO<sub>2</sub> com adição de cossolvente [63,65].

$$D_{12} = 7,4 \times 10^{-8} \times \frac{\sqrt{\phi M_1}}{V_{\text{TC,bp},2}^{0,6}} \times \frac{T}{\mu_1} \quad (\text{Eq. 71})$$

$$V_{\text{TC,bp},i} = 0,285 \times V_{c,i}^{1,048} \quad (\text{Eq. 72})$$

$$D_{12} = 7,4 \times 10^{-8} \times \left( \sum_{i=1}^n y_i \phi_i M_i \right)^{1/2} \times \frac{1}{V_{\text{TC,bp},2}^{0,6}} \times \frac{T}{\mu_{\text{mix}}} \quad (\text{Eq. 73})$$

#### 4.2.3. Equação modificada de Stokes-Einstein-1 (mSE1)

A equação modificada de Stokes-Einstein-1, Eq. 74, é em si uma alteração à equação de Wilke-Chang proposta por Magalhães *et al.* [66] para sistemas em SC – CO<sub>2</sub>, sendo que esta passa a ter em

conta a influência da massa molar do soluto  $M_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). De salientar ainda a correção introduzida associada a esta equação, designada por  $V_{\text{mSE1,bp},i}$  e expressa na Eq. 75, onde intervém o volume molar do soluto à temperatura normal de ebulição em  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  dado pelo método de Tyn e Calus (Eq. 72).

$$D_{12} = 1,1335 \times 10^{-6} \times \frac{1}{(M_2 V_{\text{mSE1,bp},2})^{0,2634}} \times \left(\frac{T}{\mu_1}\right)^{0,8468} \quad (\text{Eq. 74})$$

$$V_{\text{mSE1,bp},i} = 1,459 \times V_{\text{TC,bp},i}^{0,894} \quad (\text{Eq. 75})$$

#### 4.2.4. Equação de Tyn-Calus

Com base também na relação de Stokes-Einstein, Tyn e Calus apresentam a equação de seu nome [63] para a previsão de  $D_{12}$ , Eq. 76. Nesta  $P_i$  identifica o *Parachor* do respetivo componente em  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{1/4} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{mol}^{-1}$ , que se relaciona com a tensão superficial do líquido à temperatura normal de ebulição,  $\tau_{\text{bp},i}$  em  $\text{g} \cdot \text{s}^{-2}$ , segundo a Eq. 77, sendo esta última calculada pela Eq. 78. Por sua vez  $T_{\text{bp},i}^*$  designa a temperatura normal de ebulição reduzida dada pela Eq. 80. As variáveis  $T_{c,i}$  e  $P_{c,i}$  são a temperatura crítica (K) e a pressão crítica (bar), respetivamente.

$$D_{12} = 8,93 \times 10^{-8} \times \left(\frac{V_{\text{TC,bp},2}}{V_{\text{TC,bp},1}}\right)^{1/6} \times \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{0,6} \frac{T}{\mu_1} \quad (\text{Eq. 76})$$

$$P_i = V_{\text{TC,bp},i} \tau_{\text{bp},i}^{1/4} \quad (\text{Eq. 77})$$

$$\tau_{\text{bp},i} = P_{c,i}^{2/3} T_{c,i}^{1/3} (0,132 \alpha_{c,i} - 0,279)(1 - T_{\text{bp},i}^*)^{11/9} \quad (\text{Eq. 78})$$

$$\alpha_{c,i} = 0,9076 \left[ 1 - \frac{T_{\text{bp},i}^* \ln\left(\frac{P_{c,i}}{1,013}\right)}{1 - T_{\text{bp},i}^*} \right] \quad (\text{Eq. 79})$$

$$T_{\text{bp},i}^* = \frac{T_{\text{bp},i}}{T_{c,i}} \quad (\text{Eq. 80})$$

Uma alternativa à Eq. 76 é a sua aproximação, Eq. 81, válida para o caso de solventes orgânicos [63]. No entanto, devido ao facto de o expoente associado à razão das tensões superficiais ser muito pequeno e atendendo a que a maioria dos solventes orgânicos à temperatura normal de ebulição possui tensões superficiais idênticas sugere-se, assim, a aproximação dessa mesma razão à unidade, resultando então a Eq. 82 [63].

$$D_{12} = 8,93 \times 10^{-8} \times \frac{V_{TC,bp,1}^{0,267}}{V_{TC,bp,2}^{0,433}} \times \frac{T}{\mu_1} \times \left( \frac{\tau_{bp,1}}{\tau_{bp,2}} \right)^{0,15} \quad (\text{Eq. 81})$$

$$D_{12} = 8,93 \times 10^{-8} \times \frac{V_{TC,bp,1}^{0,267}}{V_{TC,bp,2}^{0,433}} \times \frac{T}{\mu_1} \quad (\text{Eq. 82})$$

#### 4.2.5. Equação de Lysis-Ratcliff

A equação de Lysis-Ratcliff [34,67], também baseada na relação de Stokes-Einstein, apresenta as unidades das suas variáveis iguais às já apresentadas na equação anterior, sendo expressa por:

$$D_{12} = \frac{8,52 \times 10^{-8}}{V_{TC,bp,1}^{1/3}} \times \left[ 1,40 \times \left( \frac{V_{TC,bp,1}}{V_{TC,bp,2}} \right)^{1/3} + \left( \frac{V_{TC,bp,1}}{V_{TC,bp,2}} \right) \right] \times \frac{T}{\mu_1} \quad (\text{Eq. 83})$$

#### 4.2.6. Equação de Reddy-Doraiswamy

A equação de Reddy-Doraiswamy [63,68], também identificada como um modelo hidrodinâmico, está expressa na Eq. 84, a qual possui uma constante  $f_{RD}$  que depende de  $V_{TC,bp,1}$  e  $V_{TC,bp,2}$ , de acordo com as restrições presentes nas Eqs. 85 e 86.

$$D_{12} = f_{RD} \times \frac{\sqrt{M_1}}{(V_{TC,bp,1} \times V_{TC,bp,2})^{1/3}} \times \frac{T}{\mu_1} \quad (\text{Eq. 84})$$

$$\text{Se } \frac{V_{TC,bp,1}}{V_{TC,bp,2}} \leq 1,5, \quad f_{RD} = 10 \times 10^{-8} \quad (\text{Eq. 85})$$

$$\text{Se } \frac{V_{TC,bp,1}}{V_{TC,bp,2}} > 1,5, \quad f_{RD} = 8,5 \times 10^{-8} \quad (\text{Eq. 86})$$

### 4.3. Correlações empíricas e semi-empíricas de Magalhães *et al.*

Nesta secção apresentam-se algumas correlações empíricas e semi-empíricas da autoria de Magalhães *et al.* [69]. As correlações mostram a dependência de  $D_{12}$  com a temperatura absoluta (K), a densidade ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) e a viscosidade do solvente (cP), encontrando-se as mesmas divididas em quatro diferentes grupos consoante as variáveis independentes envolvidas nos cálculos. De seguida é apresentada uma equação de cada grupo, já na sua forma linearizada, onde  $a_i$  e  $b_i$  designam os parâmetros de ajuste associados. Todas as equações possuem apenas dois parâmetros específicos por sistema [69].

#### 4.3.1. Grupo 1 – correlações baseadas na teoria hidrodinâmica

Para este denominado “Grupo 1” apresenta-se a Eq. 87, onde  $D_{12}$  depende apenas da temperatura absoluta e da viscosidade do solvente, sendo o coeficiente  $a_3$  o declive relacionado com a variável  $\ln(\mu_1)$ .

$$\ln\left(\frac{D_{12}}{T}\right) = a_3 \ln(\mu_1) + b_3 \quad (\text{Eq. 87})$$

#### 4.3.2. Grupo 2 – correlações dependentes apenas de $\mu_1$

Para este denominado “Grupo 2” apresenta-se a Eq. 88, onde  $D_{12}$  depende apenas da viscosidade do solvente, sendo o coeficiente  $a_5$  o declive da correlação relacionado com a variável  $\mu_1^{-1}$ .

$$D_{12} = a_5 \frac{1}{\mu_1} + b_5 \quad (\text{Eq. 88})$$

#### 4.3.3. Grupo 3 – correlações dependentes de $T$ e $\rho_1$

Para este denominado “Grupo 3” apresenta-se a Eq. 89, onde  $D_{12}$  depende da temperatura absoluta e da densidade do solvente, sendo o coeficiente  $a_7$  o declive da correlação relacionado com a variável  $\rho_1$ .

$$\frac{D_{12}}{T} = a_7 \rho_1 + b_7 \quad (\text{Eq. 89})$$

#### 4.3.4. Grupo 4 – correlações dependentes explicitamente de $T$ , $\rho_1$ e $\mu_1$

Para este denominado “Grupo 4” apresenta-se a Eq. 90 que combina simultaneamente a influência da densidade e da viscosidade do solvente em  $D_{12}/T$ .

$$\frac{D_{12}}{T} = a_9 \rho_1 + \frac{b_9}{\mu_1} \quad (\text{Eq. 90})$$



## 5. Parte Experimental

Nesta seção apresentam-se os sistemas em estudo, a descrição do equipamento experimental, o procedimento implementado e as condições de realização das medições de  $D_{12}$ . Descreve-se ainda o cálculo da densidade e viscosidade dos fluidos nos estados líquido e supercrítico à temperatura  $T$  e pressão  $P$  das medições.

### 5.1. Solutos

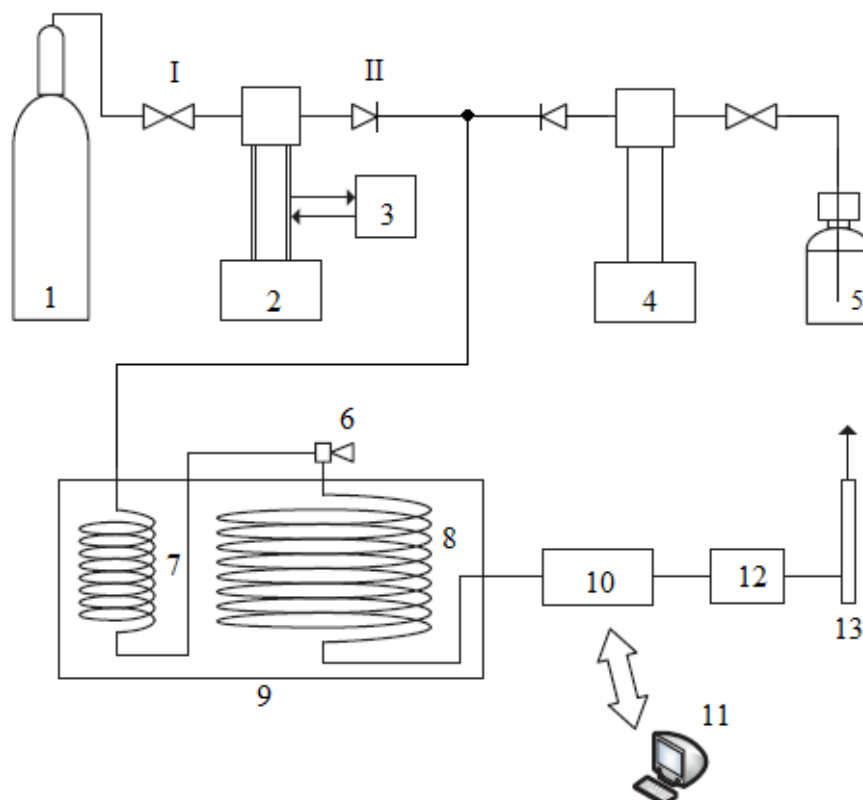
Realizou-se a medição experimental de difusividades de dois solutos distintos. Um deles é o oxiacetilacetato de titânio, de fórmula molecular  $C_{10}H_{14}O_5Ti$ , também conhecido por  $TiO(acac)_2$ , e o outro é o ácido 3,4,5-trihidroxibenzóico, um ácido fenólico de fórmula molecular  $C_6H_2(OH)_3COOH$ , mais conhecido por ácido gálico. As informações relativas aos solutos mencionados bem como aos solventes utilizados (etanol e  $CO_2$ ) podem consultar-se no Apêndice A – Compostos químicos. Utilizaram-se todos os compostos químicos sem prévia purificação.

### 5.2. Descrição do equipamento para medição de $D_{12}$

A medição experimental de difusividades dos compostos em estudo realizou-se num equipamento projetado e construído no grupo de investigação ©EgiChem da Universidade de Aveiro. O seu esquema genérico encontra-se apresentado na Figura 6.

São partes constituintes do equipamento experimental (entre parêntesis tem-se o número correspondente na Figura 6) supracitado as bombas-seringa, que impõem valores constantes do caudal de circulação dos fluidos, sendo a Teledyne ISCO model 260D de capacidade  $266,05\text{ cm}^3$  e a Teledyne ISCO model 100DM de capacidade  $102,97\text{ cm}^3$ , utilizadas, respetivamente, para  $CO_2$  supercrítico (2) e para o etanol (4); o banho termostático (Julabo F12) (3), para arrefecer o  $CO_2$  admitido à bomba e se evitarem flutuações no caudal durante os ensaios experimentais [22]; duas colunas, sendo uma de aço inoxidável com a dupla função de pré-aquecimento e pré-mistura do meio (7) e a outra, de difusão (8) constituída, pelo material PEEK (as colunas referidas encontram-se no interior de um forno (LSIS-B2V/IC 22, Venticell, MMM Group) (9), para manter a temperatura fixa); um detetor de alta pressão UV-visível (UV-Detector 2500 Knauer) (10), ao comprimento de onda selecionado, ligado a um computador (11); um regulador de pressão, designado por *back pressure regulator* – BPR (12), BP-2080 Plus, que permite igualmente definir e estabelecer um valor fixo de pressão a montante, e um medidor de bolha de sabão (13) de  $50,0\text{ cm}^3$ . Associado ao equipamento de medição de difusividades tem-se um computador com um programa em ©LabVIEW para a aquisição dos dados experimentais de absorvância. Importa ainda referir a válvula de injeção (6) que

contém um *loop* interno de apenas 0,1  $\mu\text{L}$  (C74H-1674, Valco Instruments Co Inc), para garantir as condições limite de diluição infinita dentro da coluna de difusão [22].



**Figura 6** – Esquema genérico do equipamento experimental para a medição de difusividades: (1) reservatório de  $\text{CO}_2$ , (2) bomba-seringa  $\text{CO}_2$ , (3) banho termostático, (4) bomba-seringa do (solvente ou cossolvente) etanol, (5) reservatório do etanol, (6) válvula de injeção, (7) coluna de pré-aquecimento, (8) coluna de difusão, (9) forno, (10) detetor UV-visível, (11) computador para aquisição de sinal, (12) regulador de pressão – BPR, (13) medidor de bolha de sabão, (I) válvulas de corte, (II) válvulas antirretorno.

A operacionalidade destes equipamentos é muito importante para garantir a fiabilidade das medições experimentais de difusividades às condições de pressão ( $P$ ), temperatura ( $T$ ) e caudal volumico ( $Q_v$ ) de cada ensaio. Sempre que se inicia o funcionamento do equipamento para cada condição operatória, e, portanto, antes de qualquer medição experimental, todo o sistema é deixado a equilibrar durante cerca de 1-2 horas, de modo a garantir-se operação em estado estacionário, ou seja, a estabilidade das variáveis já mencionadas de  $T$ ,  $P$  e  $Q_v$ , bem como, e de enorme importância também, a estabilidade do sinal da absorvância (linha de base do cromatograma). Nas primeiras três semanas de trabalho o equipamento foi sujeito a uma limpeza cuidada com o objetivo de garantir a remoção de vestígios de compostos utilizados em trabalhos anteriores.

### 5.3. Procedimento experimental

De seguida apresenta-se o procedimento experimental genérico para a medição de  $D_{12}$  em meio líquido, supercrítico ou a combinação de ambos. Sugere-se a visualização em paralelo do esquema genérico patente na Figura 6.

Para iniciar a medição de difusividades liga-se o banho de água termostático à temperatura de 21,0 °C e a(s) bomba(s)-seringa. Liga-se o forno, o detetor UV-visível e o BPR, introduzindo os valores desejados de temperatura, comprimento de onda e pressão, respetivamente. Este passo requer especial cuidado pois caso não esteja definido o valor correto de pressão no BPR há o risco de ocorrência de uma despressurização total do sistema nos passos seguintes. Para o caso exclusivo de operação com CO<sub>2</sub>, abrir a válvula de entrada da respetiva bomba-seringa e aguardar até que a pressão no seu interior iguale, aproximadamente, a pressão indicada na garrafa de CO<sub>2</sub>. No final deste passo voltar a fechar a válvula de entrada. Por sua vez, no caso também exclusivo da operação individual com cossolvente, abrir a válvula de entrada da respetiva bomba-seringa e no painel de controlo premir “D”, depois “B” (para escolha da bomba), e, em seguida, em “REFILL”, introduzir em “FLOWRATE” o valor de caudal de 10 mL/min a fim de encher totalmente o cilindro da bomba. No final deste passo voltar a fechar a válvula de entrada. Em seguida, para a operação individual ou com CO<sub>2</sub> ou com cossolvente, abrir a válvula de saída do fluido de modo a deixar que este escoe até ao BPR e no painel de controlo das bombas-seringa introduzir primeiramente um valor para o caudal, por exemplo 10 mL/min, de forma a pressurizar a coluna de difusão até à pressão desejada, definindo por último o caudal desejado para operar. Acresce que para a operação conjunta das duas bombas-seringa, para o caso particular de misturas CO<sub>2</sub>-cossolvente, proceder em primeiro à abertura da válvula de saída do CO<sub>2</sub> de modo a deixar que este escoe até ao BPR e no painel de controlo das bombas-seringa introduzir um valor para o caudal de CO<sub>2</sub> de forma a pressurizar a coluna de difusão até à pressão deseje. Nesse ínterim abrir então a válvula de saída do cossolvente e definir o valor de caudal para a bomba do mesmo. Em qualquer dos casos descritos aguardar cerca de 2 horas para que o sistema estabilize até se registar o mínimo ruído do sinal, ou seja, a existência de uma linha de base aproximadamente constante. Iniciar a leitura de dados do sinal de absorvância no detetor. Depois efetuar uma carga de soluto no *loop* da válvula de injeção e introduzi-lo na coluna de difusão. Por fim, registar o sinal do detetor UV-visível e tratar os dados recorrendo para o efeito ao programa desenvolvido em Matlab 2011a®.

### 5.4. Condições experimentais das medições

Na execução do presente trabalho experimental efetuaram-se medições de  $D_{12}$  tanto em etanol como em misturas CO<sub>2</sub>-etanol. As medições de  $D_{12}$  para o sistema binário ácido gálico/etanol

realizaram-se para quatro valores de temperatura (303,15, 313,15, 323,15 e 333,15 K) e seis valores de pressão (1, 20, 40, 60, 80 e 100 bar) (Tabela 3) para o comprimento de onda de 280 nm. Já para o sistema ternário ácido gálico/CO<sub>2</sub>/etanol as medições de  $D_{12}$  efetuaram-se a 313,15, 323,15 e 333,15 K, e 150, 200 e 250 bar (Tabela 4), ao comprimento de onda de 270 nm. O estudo do comprimento de onda adequado é apresentado adiante. Realizaram-se ainda medições de  $D_{12}$  para o sistema binário TiO(acac)<sub>2</sub>/etanol a 303,15, 313,15, 323,15 e 333,15 K, e 1, 50 e 100 bar (Tabela 5) para um comprimento de onda de 280 nm. O caudal volumétrico adotado para os sistemas binários foi de 0,150 mL/min e para o sistema ternário de 0,144 mL/min. É importante referir que cada valor do coeficiente de difusão a uma dada condição corresponde à média de exatamente cinco medições individuais e consistentes entre si, sendo esta a razão pela qual se injetam vários pulsos de solução contendo o soluto para cada condição experimental. As características da coluna de difusão utilizada nas medições encontram-se na Tabela 1.

**Tabela 1** – Características da coluna de difusão utilizada nas medições.

Descrição	Coluna <sup>a</sup>
Material de construção	PEEK
Diâmetro interno (cm)	0,0522
Diâmetro de enrolamento (cm)	30,0
Comprimento (cm)	1024,3

<sup>a</sup> Valores retirados com base em trabalhos anteriormente desenvolvidos [71].

### 5.5. Cálculo da densidade e viscosidade do etanol puro

A densidade do etanol puro calculou-se, para uma dada condição  $T$  e  $P$ , pela equação de Tait [72] (Eq. 91). Nesta equação o parâmetro  $C$  é constante, tomando o valor de 0,2000, e o parâmetro  $B$ , função da temperatura, foi calculado pela Eq. 92 que necessita do parâmetro  $F$ , Eq. 93, que é função do número de átomos de carbono,  $C_n$ , da molécula em estudo.

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = C \times \log \left( \frac{B + P}{B + P_0} \right) \quad (\text{Eq. 91})$$

$$B = 520,23 - 1240 \times \frac{T}{T_c} + 827 \times \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 - F \quad (\text{Eq. 92})$$

$$F = 0,015 \times C_n \times (1 + 11,5 \times C_n), C_n = 2 \text{ para o etanol} \quad (\text{Eq. 93})$$

Segundo Cano-Gómez *et al.* [73] o termo  $\rho_0$ , a densidade à pressão atmosférica, é calculado pelo modelo de Eykman dado pela Eq. 94, juntamente com as Eqs. 95 e 96 que permitem obter o índice de refração,  $n_D$ , e o valor do parâmetro  $K$ , respetivamente.

$$\rho_0 = \frac{n_D^2 - 1}{n_D + 0,4} \times \frac{1}{K} \quad (\text{Eq. 94})$$

$$n_D = a_0 + a_1 C_n^{a_2} + a_3 C_n + \frac{a_4}{C_n^{a_5}} + (a_6 + a_7 C_n^{0,5} + a_8 C_n^{0,75}) T [^\circ\text{C}] \quad (\text{Eq. 95})$$

$$K = a + b \times \exp(c \times C_n^d) \quad (\text{Eq. 96})$$

No que diz respeito à viscosidade do etanol puro, esta foi calculada pela relação proposta por Mamedov [74], Eq. 97, onde  $A$  é dado pela Eq. 98, sendo  $\mu_0$ , a viscosidade à pressão atmosférica estimada pela Eq. 99 [75].

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^A \quad (\text{Eq. 97})$$

$$A = 10,4 + 0,0006 \times C_n^{3,5} - \frac{5}{C_n} \quad (\text{Eq. 98})$$

$$\log(\mu_0) = A + \frac{B}{T} + C \times T + D \times T^2 \quad (\text{Eq. 99})$$

Os parâmetros das Eqs. 95, 96 e 99 encontram-se no Apêndice C.

A Tabela 2 mostra os desvios das equações de Tait e Mamedov para o cálculo de densidade e viscosidade do etanol puro por comparação com dados reportados na literatura.

**Tabela 2** – Comparação dos valores calculados de densidade, segundo a equação de Tait, Eq. 91, e viscosidade, pela equação de Mamedov, Eq. 97, com dados experimentais reportados na literatura para o etanol puro.

Propriedade Física	$T$ (K)	$P$ (MPa)	Autores	NP	AARD (%)
Densidade	193,15–263,15	19,94–279,10	Sun <i>et al.</i> [76]	32	0,2
	310,00–320,15	1,00–200,0	Takiguchi <i>et al.</i> [77]	21	0,1
	200,00–350,00	1–50	DDBST <sup>a</sup> [78]	41	0,3
Viscosidade	298,15–323,11	0,09–22,33	Assael <i>et al.</i> [79]	20	1,5
	298,15–323,15	0,1–78,76	Tanaka <i>et al.</i> [80]	16	2,8
	293,15–333,15	0,1–100	Zéberg <i>et al.</i> [81]	23	4,7

<sup>a</sup> Dortmund Data Bank Software & Separation Technology GmbH; NP = número de pontos.

## 5.6. Cálculo da densidade e viscosidade de misturas CO<sub>2</sub>–etanol

A densidade de misturas CO<sub>2</sub>–etanol calculou-se mediante a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK EoS) [82] (Eq. 100), que lhe tem associadas as Eqs. 101-107. Na referida equação tem-se que  $\delta_{12}$ , o parâmetro de interação binária, toma o valor de 0,0789,  $\Omega_a$  de 0,42747,  $\Omega_b$  de 0,08664 e  $R_g$ , a constante dos gases ideais, de  $8,314462 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

$$P = \frac{R T}{V_m - b_m} - \frac{a_m}{V_m^2 + V_m b_m} \quad (\text{Eq. 100})$$

$$a_m = \sum_i x_i D_i \quad (\text{Eq. 101})$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (\text{Eq. 102})$$

$$D_i = \sqrt{a_i(T)} \sum_j x_j (1 - \delta_{ij}) \sqrt{a_j(T)} \quad (\text{Eq. 103})$$

$$a_i(T) = \left[ \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right] \alpha(T) \quad (\text{Eq. 104})$$

$$\alpha(T) = \left[ 1 + k \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \right) \right]^2 \quad (\text{Eq. 105})$$

$$k = 0,480 + 1,574 \omega - 0,176 \omega^2 \quad (\text{Eq. 106})$$

$$b_i = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c} \quad (\text{Eq. 107})$$

Por seu lado a viscosidade de misturas CO<sub>2</sub>–etanol calculou-se pela equação de Kendall-Monroe [83] (Eq. 108), onde  $y_i$  é a fração molar do componente na mistura (consultar o Apêndice C). A densidade do CO<sub>2</sub> puro,  $\rho_{\text{CO}_2}$ , calcula-se pela equação empírica de Pitzer e Schreiber (1988) [84] e a viscosidade,  $\mu_{\text{CO}_2}$ , segundo a equação empírica de Altunin e Sakhabetinov (1972) [85].

$$\mu_{\text{mix}} = \left( y_{\text{CO}_2} \times \mu_{\text{CO}_2}^{1/3} + y_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \times \mu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{1/3} \right)^3 \quad (\text{Eq. 108})$$

Compararam-se os resultados de densidade e viscosidade de misturas CO<sub>2</sub>–etanol com valores experimentais reportados por Kariznovi *et al.* [82], tendo-se obtido AARD's de 10,3% e 8,7%, respetivamente.

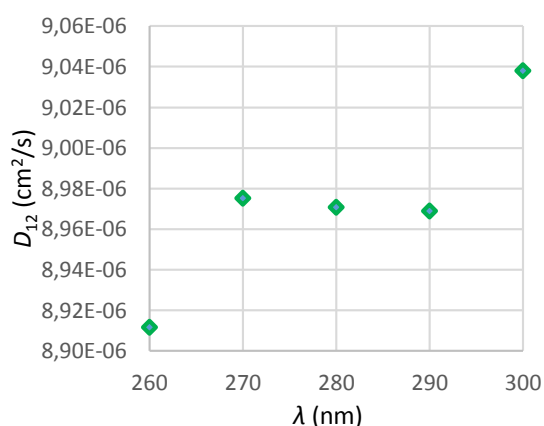
## 6. Resultados e sua Discussão

Nesta seção apresentam-se os principais resultados e discussão de todo o trabalho desenvolvido.

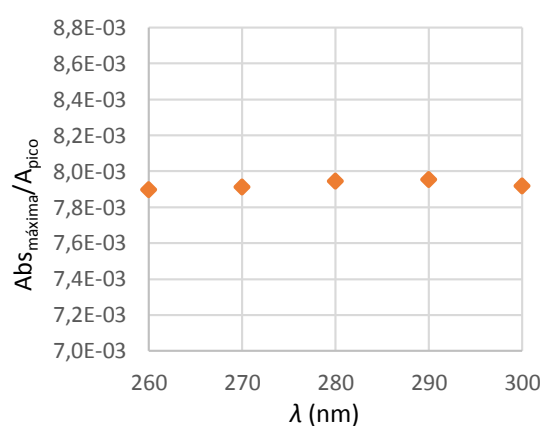
### 6.1. Sistema binário ácido gálico em etanol

A solubilidade do ácido gálico em etanol foi um pormenor importante antes de se proceder à medição da sua difusividade. Com base em medições experimentais constatou-se que a solubilidade variava de 18,90 a 20,93 % (m/m) tendo em conta um intervalo de temperaturas de 298,2 a 333,2 K [86], intervalo esse que compreende o usado neste trabalho.

As difusividades do ácido gálico determinaram-se por análise dos perfis de absorvância experimentais registados à saída da coluna de difusão pelo detetor UV-visível. O comprimento de onda a que foram realizadas as medições de  $D_{12}$  foi previamente avaliado a fim de se obter a maior intensidade de absorvância com reduzido ruído experimental próprio do detetor. Injetaram-se vários pulsos de ácido gálico e estudou-se (após o equilíbrio do sistema) o mesmo na banda de comprimentos de onda de 260 – 300 nm, sabendo-se por meio de espectrofotometria de UV-visível que essa é a região onde se localiza a absorvância máxima, como se pode verificar pela Figura D.1. Atendendo ao facto de que a absorvância máxima não origina necessariamente os melhores resultados de  $D_{12}$ , o comprimento de onda escolhido para a realização das medições teve como critério fundamental minimizar o erro médio do ajuste ( $\varepsilon$ ) [25], bem como a linearidade do sinal para uma dada zona da banda de absorvância. Este estudo encontra-se nos gráficos das Figuras 7 à 10, nas quais cada ponto experimental corresponde à média de valores resultantes de cerca de 5 medições efetuadas.

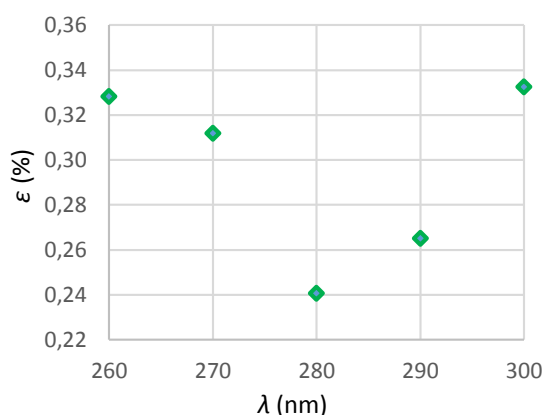


**Figura 7** – Dependência da difusividade com o comprimento de onda de medições para o ácido gálico em etanol a 333,15 K e 1 bar.

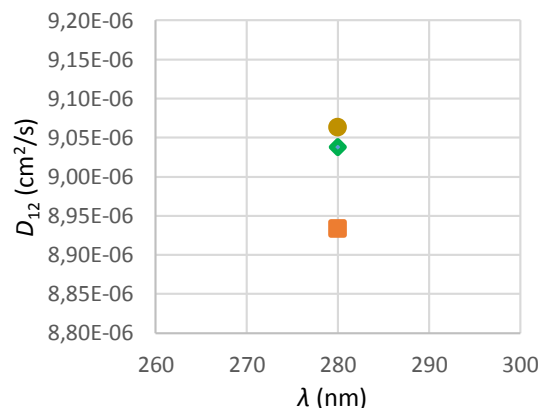


**Figura 8** – Dependência da intensidade de absorvância máxima normalizada pela área do pico com o comprimento de onda de medições para o ácido gálico em etanol a 333,15 K e 1 bar.

Por observação da Figura 7 é possível discernir a existência de uma região estável na banda de comprimentos de onda de 270 – 290 nm para o valor da difusividade, não se verificando essa mesma tendência para os 260 e 300 nm, uma vez que os valores de difusividade a esses comprimentos de onda afastam-se dos restantes da zona de estabilidade. Este comportamento é confirmado pela Figura 8, da absorvância máxima normalizada pela área do pico. Veja-se também a Figura 9, onde é possível constatar que a raiz quadrada do erro quadrático médio toma o seu valor mínimo, cerca de 0,24% e assim muito inferior a 1%, a 280 nm. Posto isto compreende-se agora a escolha desse mesmo valor do comprimento de onda para a realização das respetivas medições. No entanto, é preciso ainda referir a concentração utilizada, sendo que, de acordo com a Figura 10, se escolheu  $C = 1,76$  mg/mL, após testes prévios com outros dois valores de concentração, um superior ( $C = 7,00$  mg/mL) e um inferior ( $C = 1,12$  mg/mL) ao já referido. Estas concentrações são muito inferiores ao intervalo de solubilidades inicialmente indicado. Não existe uma significativa diferença nos valores de difusividade para estas três concentrações, desvio máximo de 1,43%. Assim, a quantidade introduzida na válvula de injeção do equipamento é de  $1,035 \times 10^{-3}$   $\mu$ mol. Esta quantidade é inferior às utilizadas por Kong *et al.*, 0,546  $\mu$ mol [51], 0,032  $\mu$ mol [50] e  $5,64 \times 10^{-3}$   $\mu$ mol [87], para as medições de difusividade de ácido benzóico em SC – CO<sub>2</sub>, de fenol em SC – CO<sub>2</sub> e de fenilbutazona em etanol, respetivamente. É possível afirmar que se tem um sistema a diluição infinita.



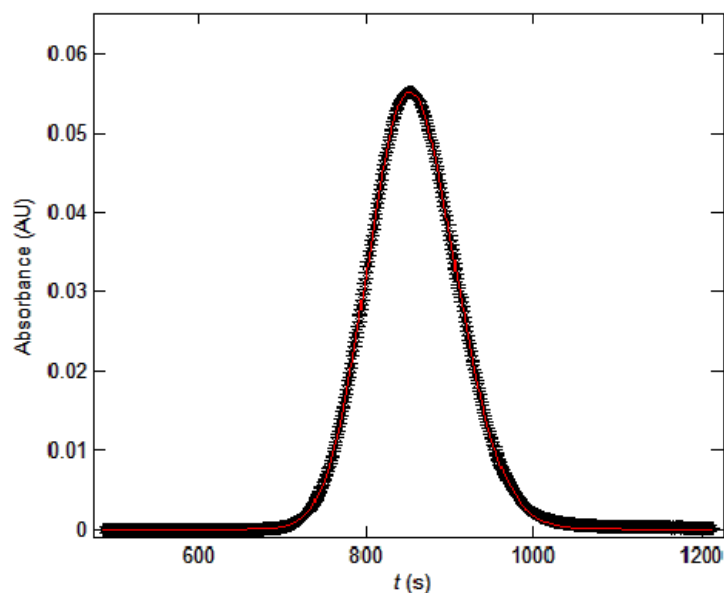
**Figura 9** – Dependência da raiz quadrada do erro quadrático médio com o comprimento de onda de medições para o ácido gálico em etanol a 333,15 K e 1 bar.



**Figura 10** – Dependência da difusividade com o comprimento de onda de medições para o ácido gálico em etanol a 333,15 K e 1 bar para 1,12 (■), 1,76 (◆) e 7,00 (●) mg/mL.



Na Figura 11, mostra-se uma típica curva de resposta obtida neste trabalho segundo o método cromatográfico de abertura de pico (CPB). Da sua análise visual é clara a não existência de uma cauda evidente e desse modo a Eq. 14 foi adequada para ajustar os dados com precisão. Este comportamento verificou-se igualmente em toda a gama de condições experimentais. Mais ainda, os valores de difusividade calculados através da aproximação da variância do pico (Eqs. 19 e 26) são em si muito semelhantes aos valores resultantes da aplicação do método de ajuste da curva de resposta (Eqs. 14 e 32), razão pela qual foi o método base para este sistema.



**Figura 11** – Curva de resposta experimental (×) e calculada (–) para o ácido gálico a 280 nm em etanol líquido puro a 333,15 K e 1 bar.

Todas as curvas resposta obtidas para este sistema binário apresentam um fator de simetria  $S_{10}$ , definido como sendo a razão entre as meias larguras do pico a 10% de altura do mesmo, próximo da unidade (em todos os casos  $S_{10} < 1,15$ ).

Garantiu-se sempre a aplicabilidade do método CPB, uma vez que: (i) as velocidades lineares utilizadas foram baixas ( $1,17\text{--}1,20\text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ), dando origem a números de Reynolds entre 4,60 e 8,08; (ii) os números de Peclet longitudinal encontram-se na ordem de  $10^8$  garantindo contudo que a dispersão axial é desprezável ao longo da coluna de difusão; (iii) o efeito do fluxo secundário devido ao enrolamento da coluna de difusão foi também negligenciável dado que  $De Sc^{1/2} < 10$ ; (iv) os critérios das Eqs. 17 e 25 foram cumpridos, pois  $\frac{D_{axial}}{\bar{u} L} < 0,004$  e  $\frac{\bar{u} L}{D_{axial}} > 35800$ , respetivamente.

Os valores de difusividade obtidos para o ácido gálico em etanol líquido puro resultam da média de cinco medições validadas por cada condição experimental. Estes valores e condições experimentais encontram-se listados na Tabela 3. Os referidos valores variam entre  $0,485 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e  $0,905 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , dos quais o mais baixo corresponde aos valores mais elevados de densidade e viscosidade do etanol (100 bar e 303,15 K), e o mais elevado à condição de 1 bar e 333,15 K para a qual a densidade e viscosidade alcançam os valores mais baixos.

**Tabela 3** – Condições experimentais e valores de difusividade do ácido gálico em etanol obtidos experimentalmente pelo método cromatográfico de abertura de pico (CPB).

$T$ (K)	$P$ (bar)	$D_{12}^{\text{exp}} \pm \Delta D_{12}^{\text{exp}}$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	$\varepsilon$ (%)	$\mu^a$ (cP)	$\rho^b$ (g/mL)
303,15	1	0,508 $\pm$ 0,009	0,862	0,96452	0,78155
	20	0,510 $\pm$ 0,004	0,794	0,98102	0,78323
	40	0,503 $\pm$ 0,007	0,703	0,99821	0,78495
	60	0,501 $\pm$ 0,011	0,697	1,01523	0,78663
	80	0,487 $\pm$ 0,005	0,746	1,03209	0,78827
	100	0,485 $\pm$ 0,007	0,787	1,04878	0,78987
313,15	1	0,624 $\pm$ 0,005	0,706	0,81000	0,77294
	20	0,617 $\pm$ 0,010	0,718	0,82479	0,77471
	40	0,611 $\pm$ 0,003	0,589	0,84019	0,77652
	60	0,607 $\pm$ 0,003	0,547	0,85543	0,77829
	80	0,593 $\pm$ 0,003	0,585	0,87051	0,78001
	100	0,592 $\pm$ 0,008	0,650	0,88544	0,78169
323,15	1	0,758 $\pm$ 0,006	0,515	0,68683	0,76431
	20	0,737 $\pm$ 0,003	0,510	0,70016	0,76617
	40	0,737 $\pm$ 0,003	0,437	0,71403	0,76808
	60	0,730 $\pm$ 0,003	0,395	0,72774	0,76993
	80	0,712 $\pm$ 0,002	0,418	0,74130	0,77173
	100	0,713 $\pm$ 0,003	0,520	0,75471	0,77348
333,15	1	0,905 $\pm$ 0,011	0,385	0,58715	0,75568
	20	0,882 $\pm$ 0,007	0,310	0,59919	0,75762
	40	0,881 $\pm$ 0,004	0,301	0,61170	0,75961
	60	0,872 $\pm$ 0,005	0,252	0,62407	0,76153
	80	0,844 $\pm$ 0,008	0,247	0,63629	0,76340
	100	0,846 $\pm$ 0,003	0,333	0,64837	0,76522

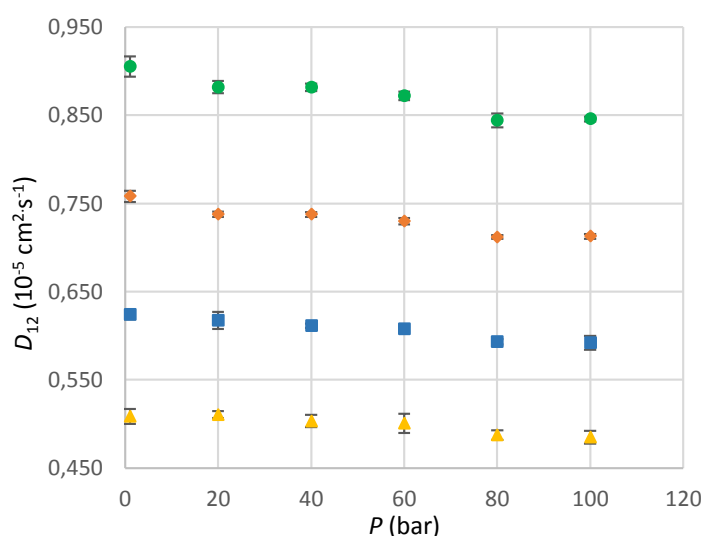
<sup>a</sup> Calculado pela relação entre viscosidade e densidade de Mamedov [74], Eq. 97.

<sup>b</sup> Calculado pela Equação de Tait [72], Eq. 91.

Na Figura 12, as difusividades do ácido gálico estão representadas em função da pressão a temperatura constante. Conforme esperado, observa-se uma diminuição da difusividade à medida que a pressão aumenta para cada isotérmica, o que está de acordo com as teorias de volume livre.

Esta diminuição não é muito significativa, mas ainda assim é possível enquadrar a referida tendência com os resultados obtidos. De facto, à medida que a densidade aumenta, o volume livre diminui, contribuindo, portanto, para a redução da difusividade. Importa também realçar que para valores baixos do volume livre, a barreira de energia que as moléculas devem superar para escapar ao campo de forças das moléculas vizinhas e saltarem para uma cavidade adjacente é maior, penalizando desse modo a difusão do soluto no meio [57,59,88].

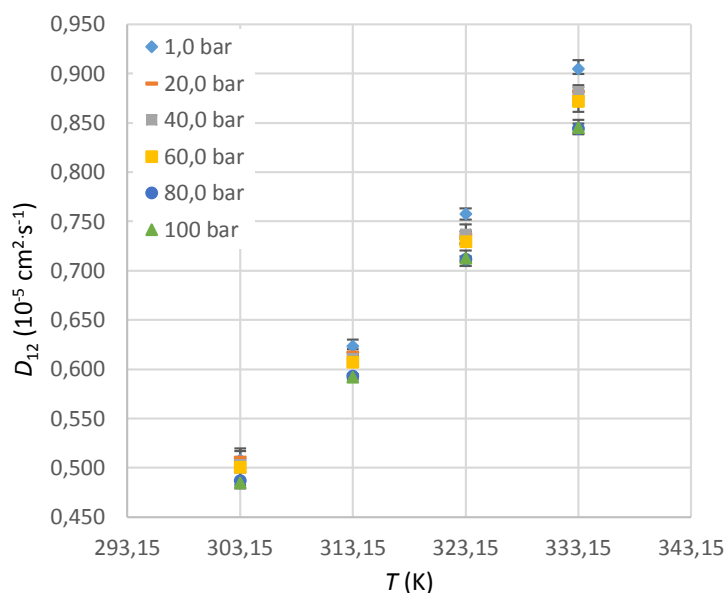
Ainda com base na análise da Figura 12 é possível perceber que a difusividade depende menos da pressão à medida que a temperatura diminui [24].



**Figura 12** – Coeficientes de difusão do ácido gálico em etanol em função da pressão a temperatura constante.

A influência da temperatura na difusividade do ácido gálico em etanol líquido puro para condições isobáricas está ilustrada na Figura 13, a qual mostra uma grande dependência que está associada ao aumento da energia do sistema. Para um intervalo de temperatura de 20 K o valor da difusividade aumenta cerca de 30%. Esta pronunciada dependência com a temperatura pode ser devida ao facto de as moléculas de soluto se tornarem mais energéticas, favorecendo um movimento mais rápido das mesmas e vencerem a barreira de potencial para a difusão [24]. Ainda que tal não seja tão perceptível, a verdade é que a pronunciada dependência com a temperatura pode também ser devida à diminuição da densidade associada do solvente, para este sistema a redução é de cerca de 3%, sendo que esta constatação poderá ser bem mais evidente no caso de meios com fluidos supercríticos [24]. Atenda-se ainda que este aumento de temperatura, acompanhado da diminuição

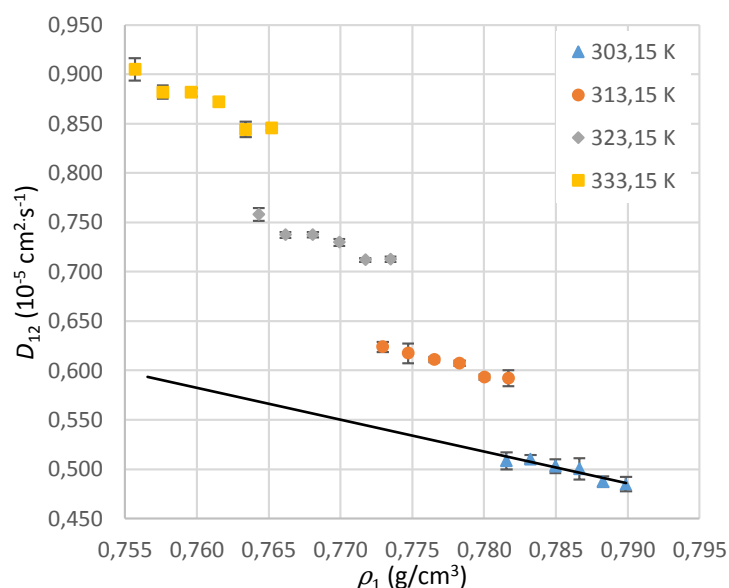
da densidade do solvente, têm como consequência o aumento do volume livre disponível para a difusão, favorecendo o processo difusivo. Assim, ambos os requisitos dos modelos híbridos das teorias do volume livre são favorecidos com o aumento de temperatura, pois o soluto possui energia suficiente para mover-se entre os espaços disponíveis (cavidades do meio envolvente) adjacentes, cujo tamanho é cada vez maior devido ao referido aumento do volume livre [57,88].



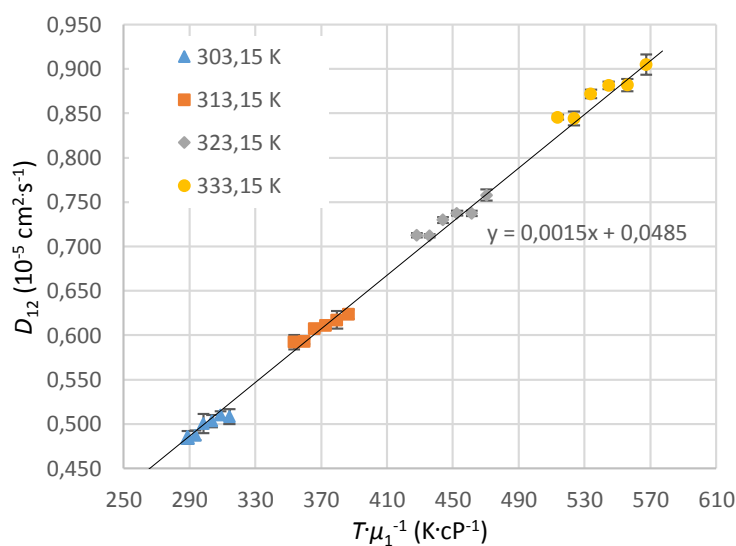
**Figura 13** – Coeficientes de difusão do ácido gálico em etanol em função da temperatura a pressão constante.

O efeito da densidade do solvente na difusão, a temperatura constante, foi igualmente analisado como se mostra na Figura 14. A  $D_{12}$  diminui com o aumento da densidade. De acordo com a mesma, está patente uma grande influência da densidade, que pode ser explicada pelo percurso errático e impedimento progressivo das moléculas de soluto através do solvente à medida que a densidade aumenta [89]. O aumento do número de colisões sofridas pelo soluto à medida que o diâmetro molecular se torna mais significativo em comparação com a distância intermolecular média penaliza severamente a difusão [90]. Uma vez mais as teorias do volume livre explicam este comportamento pela redução do volume livre a elevadas densidades bem como também pelo incremento da energia de ativação [57,88]. A Figura 14 evidencia igualmente que, para baixos valores de densidade, os valores de difusividade são superiores àqueles que se obteriam por extrapolação dos dados para elevados valores de densidade. Igual comportamento foi reportado por Sassiati *et al.* [91] e Wells *et al.* [92] para sistemas supercríticos. Tal resultado, no caso de meios com fluidos supercríticos, está intimamente relacionado com o comportamento do solvente quando tende para o ponto crítico, uma vez que pequenas variações de pressão e/ou temperatura provocam elevadas variações de densidade e viscosidade do solvente [34].

O comportamento hidrodinâmico dos valores medidos de difusividade foi ainda avaliado conforme mostra a Figura 15, recorrendo-se para o efeito às coordenadas de Stokes-Einstein:  $D_{12}$  versus  $T/\mu_1$ . Segundo um ajuste linear dos dados verifica-se uma tendência praticamente linear em toda a gama de  $T/\mu_1$ , porém não se obtém uma ordenada na origem nula dado que  $D_{12} \rightarrow 0,0485$ , quando  $T/\mu_1$  tende para zero. Há um ligeiro desvio ao comportamento hidrodinâmico, verificando-se o mesmo também para medições, em particular, do acetilacetato de alumínio em etanol líquido [93], bem como para outros solutos estudados na literatura [33,65,71,94–97].



**Figura 14** – Coeficientes de difusão do ácido gálico em etanol em função da densidade do solvente a temperatura constante.

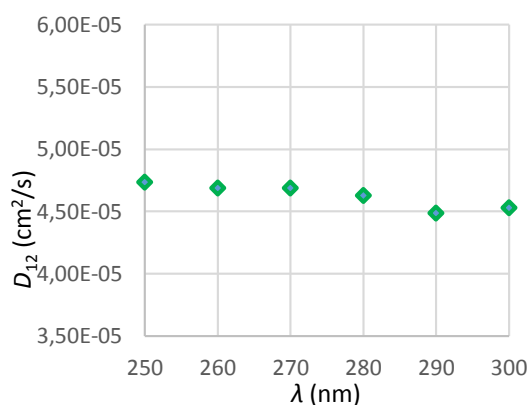


**Figura 15** – Coeficiente de difusão do ácido gálico em etanol representado em coordenadas de Stokes-Einstein.

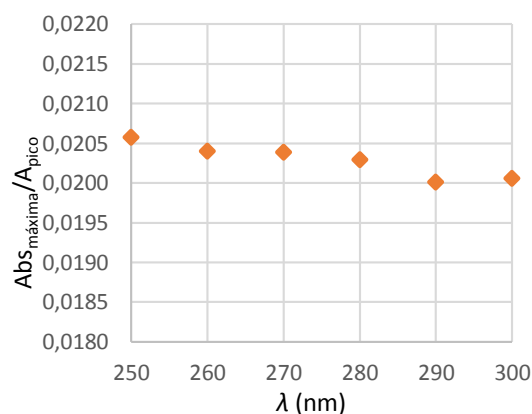
## 6.2. Sistema ternário ácido gálico em misturas CO<sub>2</sub>–etanol

A medição de difusividades em misturas CO<sub>2</sub>–etanol foi pela primeira vez implementada no seio do grupo EgiChem do Instituto de Materiais de Aveiro, CICECO.

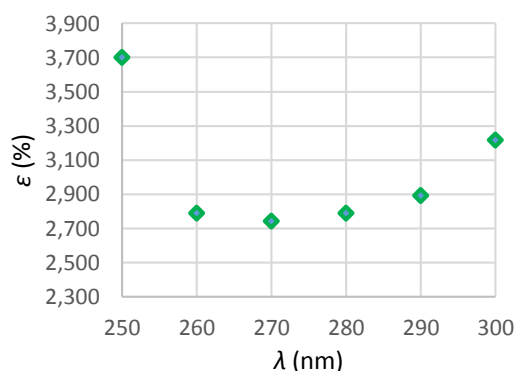
A solubilidade do ácido gálico em CO<sub>2</sub> é muito baixa, inferior a 10<sup>-6</sup> em fração molar [17], o que levantaria problemas sérios na deteção dos picos. Por este motivo decidiu-se medir  $D_{12}$  em misturas 80:20 (v/v) CO<sub>2</sub>–etanol. É bem conhecido que a adição de pequenas quantidades de um solvente orgânico consegue melhorar a solubilidade de compostos em meios supercríticos. São escassos os dados existentes de  $D_{12}$  em sistemas multicomponente [24]. De igual modo, como explicado para o sistema anterior, procedeu-se primeiramente ao estudo do melhor comprimento de onda para a realização das medições. Os resultados encontram-se nas Figuras 16–19, a partir das quais adotou-se os 270 nm como sendo o valor adequado para esta situação.



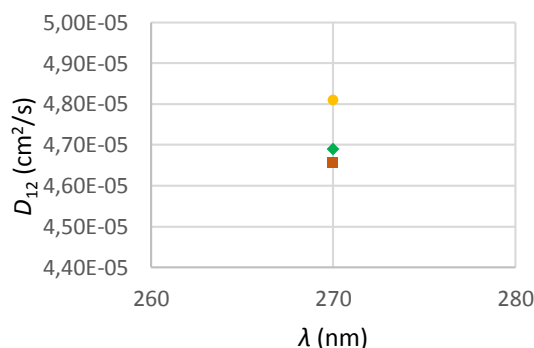
**Figura 16** – Dependência da difusividade com o comprimento de onda de medições para o ácido gálico em misturas CO<sub>2</sub>–etanol a 323,15 K e 150 bar.



**Figura 17** – Dependência da intensidade absorvância máxima normalizada pela área pico com o comprimento de onda de medições para ácido gálico em misturas CO<sub>2</sub>–etanol a 323,15 K e 150 bar.



**Figura 18** – Dependência da raiz quadrada do erro quadrático médio com o comprimento de onda de medições para o ácido gálico em misturas CO<sub>2</sub>–etanol a 323,15 K e 150 bar.



**Figura 19** – Dependência da difusividade com o comprimento de onda de medições para o ácido gálico em misturas CO<sub>2</sub>–etanol a 323,15 K e 150 bar para 1,20 (■), 1,76 (♦) e 2,00 (•) mg/mL.

Na Tabela 4 encontram-se as condições experimentais e os valores de  $D_{12}$  para o sistema ternário de ácido gálico em misturas  $\text{CO}_2$ -etanol.

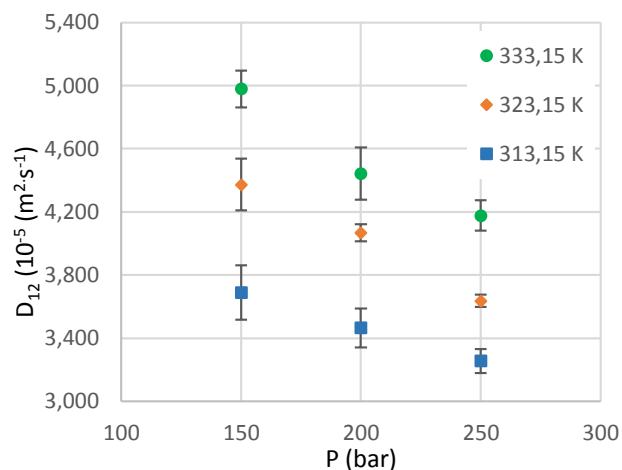
**Tabela 4** – Condições experimentais e valores de difusividade do ácido gálico em misturas  $\text{CO}_2$ -etanol (80: 20, v/v) obtidos experimentalmente segundo o método cromatográfico de abertura de pico (CPB).

$T$ (K)	$P$ (bar)	$y_{\text{CO}_2}$ (mol/mol)	$y_{\text{etanol}}$ (mol/mol)	$\mu_{\text{mix}}$ (cP)	$\rho_{\text{mix}}$ (g/mL)	$D_{12}^{\text{exp}} \pm \Delta D_{12}^{\text{exp}}$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	$\varepsilon$ (%)
313,15	150	0,8388	0,1612	0,12549	0,78837	3,69 $\pm$ 0,17	1,94
	200	0,8479	0,1521	0,13636	0,81457	3,46 $\pm$ 0,12	2,26
	250	0,8531	0,1469	0,14551	0,83629	3,26 $\pm$ 0,08	1,96
323,15	150	0,8251	0,1749	0,11012	0,75399	4,37 $\pm$ 0,16	2,98
	200	0,8402	0,1598	0,12148	0,77980	4,07 $\pm$ 0,06	2,66
	250	0,8477	0,1523	0,13072	0,80418	3,64 $\pm$ 0,04	2,39
333,15	150	0,8047	0,1953	0,09768	0,70406	4,98 $\pm$ 0,12	3,14
	200	0,8306	0,1694	0,10866	0,74302	4,44 $\pm$ 0,16	3,33
	250	0,8413	0,1587	0,11788	0,77307	4,18 $\pm$ 0,10	2,98

Na execução do trabalho foi possível confirmar que os valores de difusividade calculados pela aproximação da variância do pico (Eqs. 19 e 26) são muito próximos dos obtidos por ajuste da curva de resposta (Eqs. 14 e 32). Por este facto, apresentam-se na Tabela 4 os coeficientes de difusão obtidos pela última abordagem.

Para uma concentração aproximadamente fixa de etanol, os valores do coeficiente de difusão diminuem com o aumento da pressão do sistema. Isto deve-se ao aumento do número de colisões entre as moléculas de ácido gálico e as do meio, de  $\text{CO}_2$ -etanol, resultado do aumento da densidade a pressões elevadas [24]. Obteve-se este idêntico comportamento nos resultados de Dong *et al.* [65], que mediram coeficientes de difusão de L-mentona e L-carvona em misturas de SC –  $\text{CO}_2$  e etanol (adição de 5 e 10% (mol/mol) de cossolvente).

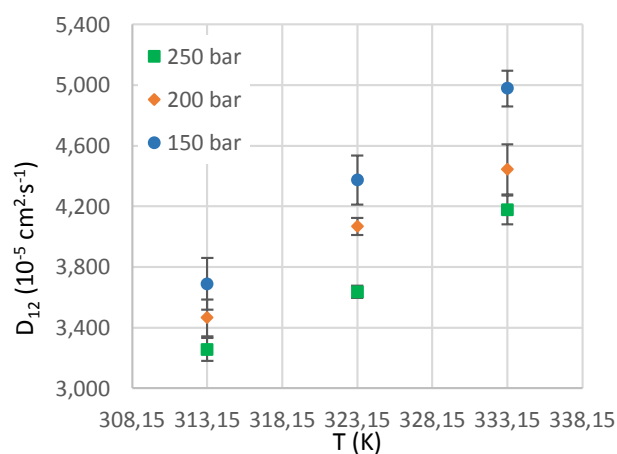
Igualmente para este sistema em estudo, a aplicabilidade do método CPB esteve sempre garantida, já que: (i) as velocidades lineares utilizadas eram baixas ( $1,12$ – $1,29 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ), dando origem a números de Reynolds entre 33,46 e 48,42; (ii) os números de Peclet longitudinal encontram-se na ordem de  $10^7$ , garantindo que a dispersão axial é desprezável ao longo da coluna de difusão; (iii) o efeito do fluxo secundário devido ao enrolamento da coluna foi desprezável porque  $\text{De Sc}^{1/2} \approx 10$ ; (iv) os critérios das Eqs. 17 e 25 foram cumpridos, pois  $\frac{D_{\text{axial}}}{\bar{u} L} < 0,00047$  e  $\frac{\bar{u} L}{D_{\text{axial}}} > 2100$ , respetivamente.



**Figura 20** – Coeficientes de difusão do ácido gálico em misturas  $\text{CO}_2$ –etanol (80: 20, v/v) em função da pressão a temperatura constante.

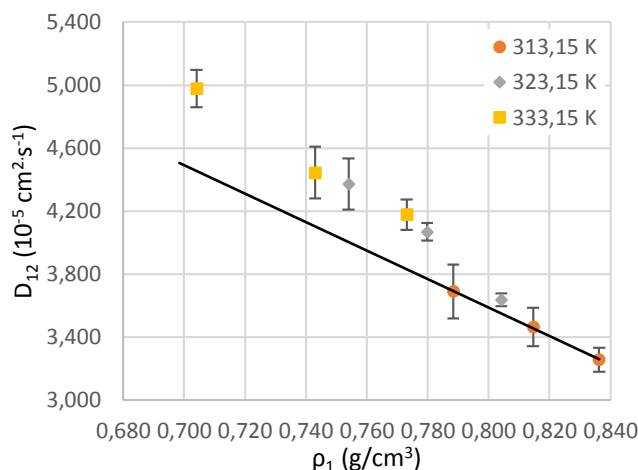
O comportamento da difusividade com a pressão, temperatura, densidade e viscosidade do solvente para este sistema segue a mesma tendência do sistema binário ácido gálico/etanol. Confirme-se por visualização, nomeadamente, das Figuras 20–23.

A adição de solvente orgânico (cossolvente) para além de alterar a solubilidade também influencia a difusividade, como é possível constatar pelos valores das Tabelas 3 e 4. A difusividade do ácido gálico no sistema ternário é superior à medida em etanol líquido. Dong *et al.* referem nas suas experiências que a difusividade, apenas em meio exclusivamente com  $\text{CO}_2$ –supercrítico, é superior à difusividade verificada à medida que se aumenta a quantidade adicionada de cossolvente, devido à associação química entre as moléculas de soluto e de etanol [65].

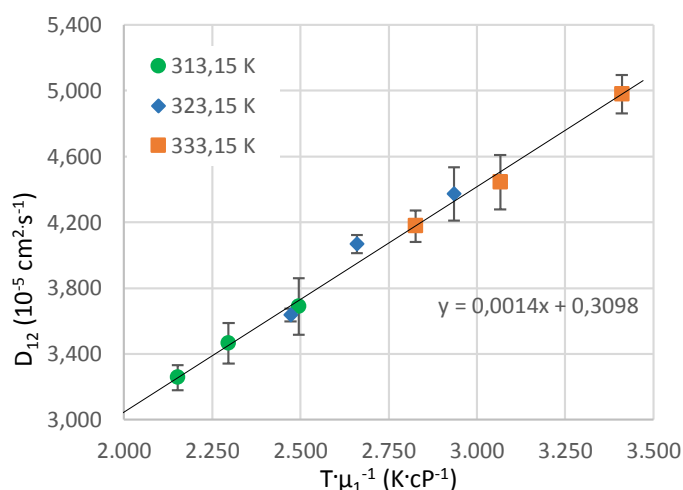


**Figura 21** – Coeficientes de difusão do ácido gálico em misturas  $\text{CO}_2$ –etanol (80: 20, v/v) em função da temperatura a pressão constante.





**Figura 22** – Coeficientes de difusão do ácido gálico em misturas CO<sub>2</sub>-etanol (80: 20, v/v) em função da densidade do solvente a temperatura constante.



**Figura 23** – Coeficiente de difusão do ácido gálico em misturas CO<sub>2</sub>-etanol (80: 20, v/v) representado em coordenadas de Stokes-Einstein.

Em meios com fluidos supercríticos o efeito da temperatura é duplo, uma vez que para além de as moléculas aumentarem a sua energia, ocorre também uma expansão do fluido supercrítico, o que aumenta o volume livre para o transporte. Já num líquido, caracterizado por ser um fluido aproximadamente incompressível, o aumento de temperatura não tem impacto significativo na densidade e por isso o seu efeito remete-se praticamente ao nível energético do sistema.

Uma possível explicação para o facto de a difusividade ser menor para uma maior quantidade de cosolvente no meio, é a formação de aglomerados (*clusters*) em torno das moléculas de soluto devido ao estabelecimento de ligações por pontes de hidrogénio entre o ácido gálico e o etanol, resultando na ocupação de um volume designado por esfera de solvatação que possui um tamanho superior ao do soluto [65].

### 6.3. Sistema binário $\text{TiO}(\text{acac})_2$ em etanol

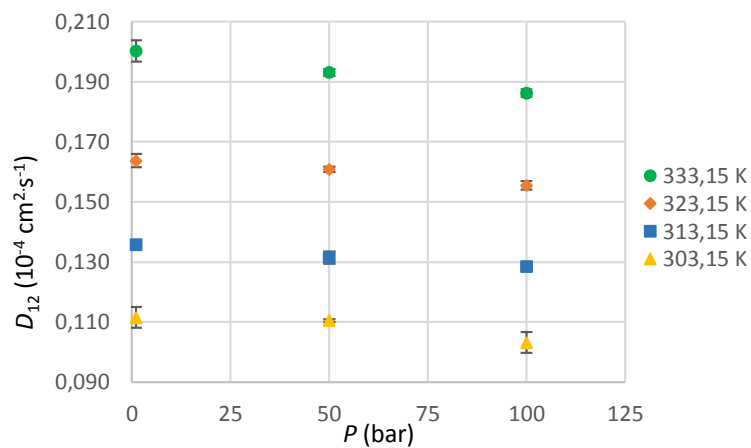
Na Tabela 5 encontram-se as condições e os valores de  $D_{12}$  para o sistema binário do soluto  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  em etanol líquido puro. Realizaram-se as medições com um comprimento de onda de 280 nm para uma solução de  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  em etanol com uma concentração de 0,492 mg/mL.

**Tabela 5** – Condições experimentais e valores de difusividade do  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  em etanol obtidos experimentalmente pelo método cromatográfico de abertura de pico (CPB).

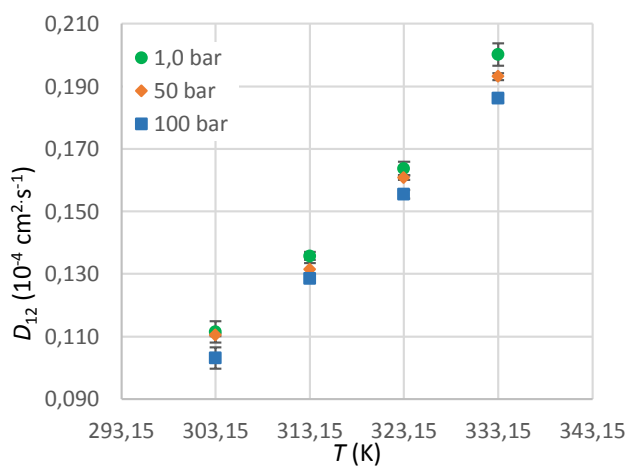
$T$ (K)	$P$ (bar)	$D_{12}^{\text{exp}} \pm \Delta D_{12}^{\text{exp}}$ ( $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	$\mu$ (cP)	$\rho$ (g/mL)
303,15	1	0,112 $\pm$ 0,003	0,96452	0,78155
	50	0,111 $\pm$ 0,0004	1,00674	0,78580
	100	0,103 $\pm$ 0,003	1,04878	0,78987
313,15	1	0,136 $\pm$ 0,001	0,81000	0,77294
	50	0,132 $\pm$ 0,002	0,84783	0,77741
	100	0,129 $\pm$ 0,001	0,88544	0,78169
323,15	1	0,164 $\pm$ 0,002	0,68683	0,76431
	50	0,161 $\pm$ 0,001	0,72090	0,76901
	100	0,155 $\pm$ 0,001	0,75471	0,77348
333,15	1	0,200 $\pm$ 0,004	0,58715	0,75568
	50	0,193 $\pm$ 0,001	0,61790	0,76058
	100	0,186 $\pm$ 0,001	0,64837	0,76522

A aplicabilidade do método CPB esteve sempre garantida neste sistema, pois: (i) as velocidades lineares eram baixas ( $1,17 - 1,20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ), dando origem a números de Reynolds entre 4,59 e 8,06; (ii) os números de Peclet longitudinal encontravam-se na ordem de  $10^7 - 10^8$ , garantindo assim uma dispersão axial desprezável ao longo da coluna de difusão; (iii) o efeito do fluxo secundário devido ao enrolamento da coluna era desprezável, porque  $De \text{ Sc}^{1/2} < 6,9$ ; (iv) os critérios das Eqs. 17 e 25 foram cumpridos, pois  $\frac{D_{\text{axial}}}{\bar{u} L} < 0,0016$  e  $\frac{\bar{u} L}{D_{\text{axial}}} > 762500$ , respetivamente.

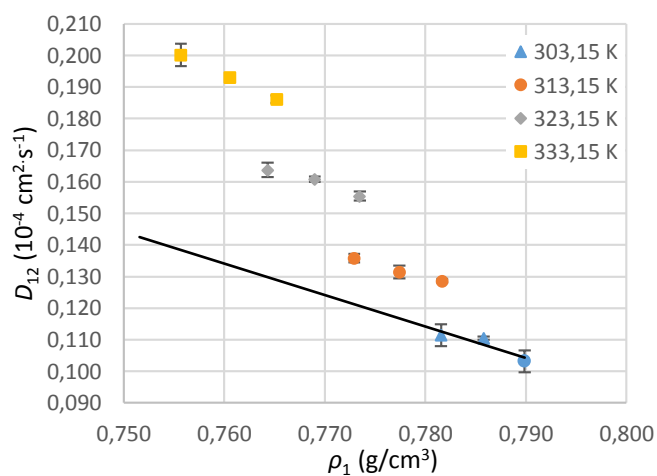
Como é possível constatar pela Figura 24 a difusividade diminui com o aumento de pressão, facto já explicado anteriormente. No que diz respeito à temperatura (Figura 25), o seu aumento, a pressão constante, leva ao aumento da difusividade, porque a elevação de temperatura aumenta a energia das moléculas [98]. Por sua vez, a temperatura constante, o aumento de densidade faz com que as moléculas fiquem mais densamente empacotadas no meio, contribuindo para a diminuição da difusividade, de acordo com a Figura 26. No que diz respeito à variação da difusividade com a viscosidade do solvente, veja-se a dependência de Stokes-Einstein (Figura 27) onde é possível confirmar um comportamento hidrodinâmico.



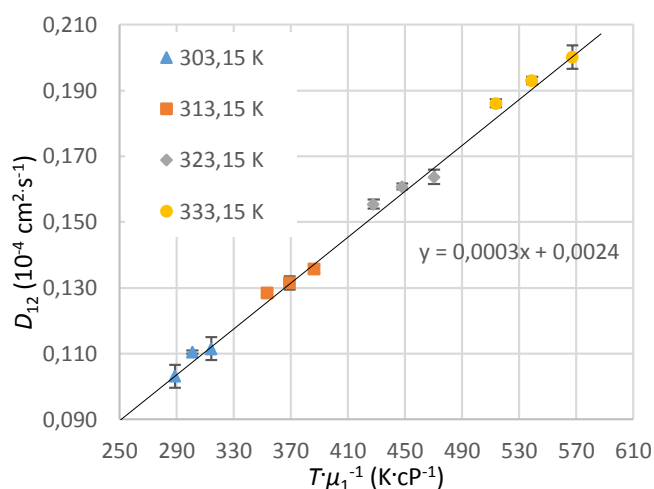
**Figura 24** – Coeficientes de difusão do  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  em etanol em função da pressão a temperatura constante.



**Figura 25** – Coeficientes de difusão do  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  em etanol em função da temperatura a pressão constante.



**Figura 26** – Coeficientes de difusão do  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  em etanol em função da densidade do solvente a temperatura constante.



**Figura 27** – Coeficiente de difusão do  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  em etanol representado em coordenadas de Stokes-Einstein.

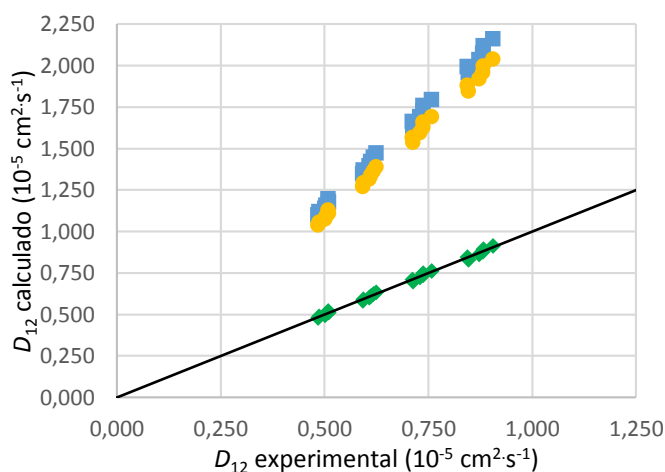
#### 6.4. Resultados da modelação dos dados experimentais de $D_{12}$

A Tabela 6 contém os desvios relativos absolutos médios (AARD, Eq. 53) obtidos por as equações dos modelos indicados para o sistema binário do ácido gálico em etanol líquido puro. Igualmente é possível consultar os valores de alguns dos parâmetros associados às equações. Como é possível observar conseguiram-se bons resultados para os modelos DHB, TL $\text{SM}_d$  e para as correlações empíricas de Magalhães *et al.* (desvios entre 0,9% e 5,7%), à exceção do modelo TL $\text{SM}$  e equações de Wilke-Chang, mSE1, Tyn-Calus, Lysis-Ratcliff e Reddy-Doraiswamy: AARD = 81,2%, 133,0%, 117,0%, 119,7%, 133,7% e 125,0%, respetivamente, as quais inclusive sobrestimam os valores de difusividade (Figura 28).

O modelo DHB e as correlações empíricas de Magalhães *et al.* têm melhores resultados na correlação de  $D_{12}$  sendo também que otimizam dois parâmetros. O modelo TL $\text{SM}_d$  tem um erro de apenas 5,6% em comparação com o modelo TL $\text{SM}$  (81,2%) uma vez que este último é válido somente para solventes apolares. As equações hidrodinâmicas, enquanto equações de previsão de  $D_{12}$ , são as que têm os erros mais elevados.

**Tabela 6** – Resultados da modelação das difusividades do ácido gálico em etanol.

Modelo	Equação	Parâmetros	AARD
DHB	55	$B_{\text{DHB}} = 6,8919 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1/2}$ $V_D = 54,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	5,7 %
TLSM	56	–	81,2 %
TLSM <sub>d</sub>	56 (66 e 67)	$k_{12,d} = 0,9961$	5,6 %
Wilke-Chang	71	–	133,0 %
mSEI	74	–	117,0 %
Tyn-Calus	82	–	119,7 %
Lusis-Ratcliff	83	–	133,7 %
Reddy-Doraiswamy	84	–	125,0 %
Correlações empíricas e semi-empíricas de Magalhães <i>et al.</i>	87	$a_3 = -0,9399$ $b_3 = -6,4009$	0,9 %
	88	$a_5 = 5,8725 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{cP} \cdot \text{s}^{-1}$ $b_5 = -8,3774 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	1,4 %
	89	$a_7 = -3,6125 \times 10^{-7} \text{ cm}^5 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $b_7 = 3,0046 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	3,0 %
	90	$a_9 = 1,4880 \times 10^{-9} \text{ cm}^5 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $b_9 = 1,5441 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{cP}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,9 %

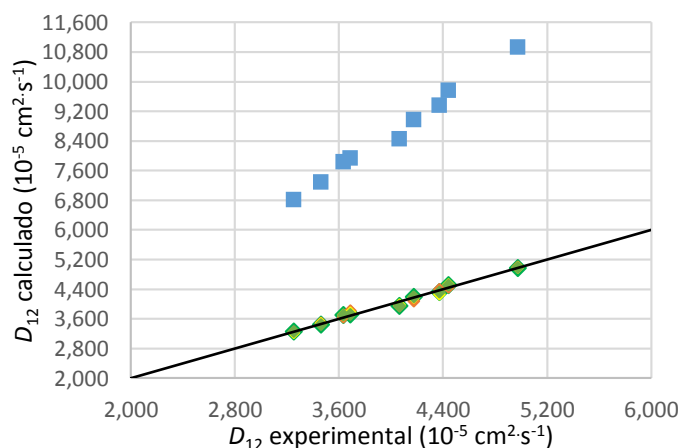

**Figura 28** – Comparação dos valores experimentais e calculados para a difusividade do ácido gálico em etanol. (■) Equação de Wilke-Chang; (◆) Correlação empírica de Grupo 1 de Magalhães *et al.*; (●) Equação de Tyn-Calus.

Na Tabela 7 encontram-se os AARD's e os parâmetros dos modelos adotados para o sistema ternário do ácido gálico em misturas CO<sub>2</sub>-etanol. Alcançaram-se muito bons resultados para o modelo DHB e para as correlações empíricas de Magalhães *et al.* (desvios apenas entre 1,6% e 1,0%), à exceção do modelo de Wilke-Chang aplicável a misturas em que o AARD foi de 114,0%.

O estabelecimento de ligações intermoleculares fortes entre as moléculas de ácido gálico e as moléculas de etanol pode explicar o facto de os valores de difusividade previstos pelas equações dos modelos utilizados serem superiores aos valores experimentais. Os modelos sobrestimam os coeficientes de difusão do ácido gálico, quer para o sistema binário (Figura 28) quer para o sistema ternário (Figura 29). Dong *et al.* [65] referem ainda que o aumento da quantidade de cossolvente presente no meio contribui para a existência de valores de difusividade que se afastam dos previstos por equações dos modelos, resultando em AARD's superiores.

**Tabela 7** – Resultados da modelação dos das difusividades do ácido gálico em misturas CO<sub>2</sub>-etanol.

Modelo	Equação	Parâmetros	AARD
DHB	55	$B_{DHB} = 9,0556 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1/2}$ $V_D = 32,58 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	1,6 %
Wilke-Chang	73	–	114,0 %
Correlações empíricas e semi-empíricas de Magalhães <i>et al.</i>	87	$a_3 = -0,9132$ $b_3 = -6,3281$	1,0 %
	88	$a_5 = 5,2040 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{cP} \cdot \text{s}^{-1}$ $b_5 = -3,3075 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	1,2 %
	89	$a_7 = -3,5151 \times 10^{-7} \text{ cm}^5 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $b_7 = 3,9710 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1,2 %
	90	$a_9 = 9,7264 \times 10^{-9} \text{ cm}^5 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $b_9 = 1,3939 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{cP}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1,0 %

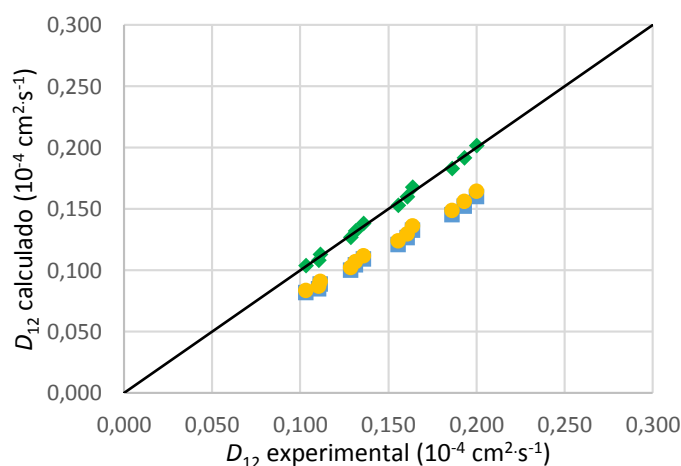


**Figura 29** – Comparação dos valores experimentais e calculados de difusividade do ácido gálico em misturas CO<sub>2</sub>-etanol. (■) Equação de Wilke-Chang; (♦) Correlações empíricas de Magalhães *et al.*

Por fim, na Tabela 8 listam-se os AARD's obtidos para as equações dos modelos indicados para o sistema binário do  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  em etanol líquido puro. Também aqui se incluem os parâmetros ajustados dos modelos. No caso deste sistema, os modelos, por seu lado, subestimam as difusividades como se pode verificar pela Figura 30. Obtiveram-se bons resultados para os modelos DHB e para as correlações empíricas de Magalhães *et al.* (desvios entre 1,3% e 4,2%), à exceção das equações de Wilke-Chang, mSE1, Tyn-Calus, Lusi-Ratcliff e Reddy-Doraiswamy (AARD = 21,1%, 21,3%, 19,1%, 18,1% e 12,9%, respetivamente).

**Tabela 8** – Resultados da modelação das difusividades do  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  em etanol.

Modelo	Equação	Parâmetros	AARD
DHB	55	$B_{\text{DHB}} = 2,0448 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1/2}$ $V_D = 55,54 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	4,2 %
Wilke-Chang	71	–	21,1 %
mSE1	74	–	21,3 %
Tyn-Calus	82	–	19,1 %
Lusi-Ratcliff	83	–	18,1 %
Reddy-Doraiswamy	84	–	12,9 %
Correlações empíricas e semi-empíricas de Magalhães <i>et al.</i>	87	$a_3 = -0,9781$ $b_3 = -7,9306$	1,3%
	88	$a_5 = 1,3284 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{cP} \cdot \text{s}^{-1}$ $b_5 = -2,3860 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	1,8 %
	89	$a_7 = -8,0810 \times 10^{-7} \text{ cm}^5 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $b_7 = 6,7111 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	3,7 %
	90	$a_9 = 1,2233 \times 10^{-9} \text{ cm}^5 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $b_9 = 3,5015 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{cP}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1,3 %



**Figura 30** – Comparação dos valores experimentais e calculados de difusividade do  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  em etanol. (■) Equação de Wilke-Chang; (◆) Correlação empírica de Grupo 1 de Magalhães *et al.* e (●) Equação de Tyn-Calus.

Para os sistemas binários em que o solvente é o etanol puro, apesar da não aplicabilidade da equação mSE1, válida exclusivamente para sistemas em SC – CO<sub>2</sub>, a mesma foi utilizada e comprovou-se este pressuposto pelo valor de AARD obtido. A não utilização de algumas das equações nos sistemas em estudo deve-se essencialmente ao facto de que algumas das propriedades dos compostos, necessárias para o cálculo da difusividade não estarem disponíveis ou não serem possíveis de estimar.

Importa realçar que tanto o modelo de Dymond-Hildebrand-Batchinsky como as correlações empíricas de Magalhães *et al.* oferecem sempre uma boa capacidade de correlação e posterior previsão do valor da difusividade, sendo somente necessário conhecer-se a temperatura, densidade e viscosidade do meio. Repare-se que quando utilizadas para os três sistemas em estudo resultaram em desvios máximos inferiores a 5,8% e 3,8%, respetivamente.

Provou-se que as correlações empíricas de Magalhães *et al.* são particularmente adequadas para ajustar e prever a difusividade dos compostos estudados, ácido gálico e TiO(acac)<sub>2</sub>, nas condições indicadas, tanto em etanol líquido puro como em SC – CO<sub>2</sub> modificado com etanol.



## 7. Conclusão e sugestões de trabalho futuro

Na presente dissertação realizaram-se medições experimentais e modelação de coeficientes de difusão binária de um composto bioativo, o ácido gálico, e de um complexo organometálico, o oxiacetilacetato de titânio. O primeiro foi medido tanto em meio líquido (etanol líquido puro) como em meio supercrítico (CO<sub>2</sub>) modificado com um cossolvente (etanol), enquanto o segundo foi medido em etanol líquido puro. Para a realização das medições experimentais recorreu-se ao método cromatográfico de abertura de pico (CPB).

Estudou-se a influência do comprimento de onda na difusividade e verificou-se que para o sistema binário com etanol líquido os melhores resultados são obtidos a 280 nm, e para o sistema ternário SC – CO<sub>2</sub> com etanol o valor de 270 nm é o mais indicado.

Mediu-se a difusividade do ácido gálico em etanol líquido puro (sistema binário), no intervalo de 303,15 – 333,15 K e 1 – 100 bar, encontrando-se os seus valores entre  $0,485 \times 10^{-5}$  e  $0,905 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Posteriormente, para o sistema ternário do ácido gálico em SC – CO<sub>2</sub> com adição de etanol, as difusividades no intervalo de 313,15 – 333,15 K e 150 – 250 bar ficaram entre  $3,26 \times 10^{-5}$  e  $4,98 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . As medições do TiO(acac)<sub>2</sub> em etanol líquido puro resultaram em valores entre  $0,103 \times 10^{-4}$  e  $0,200 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , no intervalo de temperaturas 303,15 – 333,15 K e de pressões 1 – 100 bar.

Neste trabalho foi necessário efetuar uma pesquisa, seguida de programação e validação, de equações para estimar a densidade e a viscosidade do etanol líquido puro e de meios contendo SC – CO<sub>2</sub> modificado com etanol. Como tal, utilizaram-se as equações de Tait e de Mamedov para o cálculo da densidade e da viscosidade do etanol líquido puro, respetivamente. No que diz respeito ao cálculo da densidade e da viscosidade de SC – CO<sub>2</sub> modificado com etanol, recorreu-se à equação de estado Soave-Redlich-Kwong e à equação de Kendall-Monroe, respetivamente.

Procedeu-se a uma análise detalhada das dependências dos valores de  $D_{12}$  experimentais com a temperatura, pressão, densidade do solvente e em coordenadas de Stokes-Einstein, tendo-se observado as tendências tecnicamente esperadas.

A modelação dos valores experimentais de difusividade permitiu a sua comparação com valores calculados por equações hidrodinâmicas, de volume livre e correlações empíricas. Em resultado disso, obtiveram-se erros globais médios pequenos pelos modelos de volume livre de Dymond-Hildebrand-Batchinsky (5,7% para ácido gálico/etanol, 4,2% para TiO(acac)<sub>2</sub>/etanol e 1,6% para ácido gálico/ SC – CO<sub>2</sub>/etanol), e TL<sub>SMd</sub> (5,6% para o sistema binário ácido gálico/etanol), bem como pelas correlações empíricas de Magalhães *et al.* (0,9% – 3,0% para ácido gálico/etanol, 1,3% – 3,7% para TiO(acac)<sub>2</sub>/etanol e 1,0% – 1,2% ácido gálico/ SC – CO<sub>2</sub>/etanol). Para o sistema

binário envolvendo o ácido gálico, o modelo TLSM e as equações de Wilke-Chang, mSE1, Tyn-Calus, Lysis-Ratcliff e Reddy-Doraiswamy originaram valores para o erro global médio, AARD = 81,2%, 133,0%, 117,0%, 119,7%, 133,7% e 125,0%, respetivamente; para o sistema binário envolvendo o  $\text{TiO}(\text{acac})_2$ , as equações de Wilke-Chang, mSE1, Tyn-Calus, Lysis-Ratcliff e Reddy-Doraiswamy resultaram em AARD = 21,1%, 21,3%, 19,1%, 18,1% e 12,9%, respetivamente; e, para o sistema ternário do ácido gálico em misturas  $\text{CO}_2$ -etanol, o modelo de Wilke-Chang aplicável a misturas originou um AARD de 114,0%.

Provou-se que as correlações empíricas de Magalhães *et al.* originam e correlacionam a difusividade do ácido gálico nas condições indicadas tanto em etanol líquido puro como em SC –  $\text{CO}_2$  modificado com etanol.

Quanto às propostas de trabalho futuro, e dado que a difusividade é uma propriedade de transporte de grande importância no projeto de processos químicos, em que inclusive os dados experimentais disponíveis continuam a ser escassos, sugere-se a sua medição para outros compostos bioativos diferentes do ácido gálico. Sem descurar a necessidade de dados experimentais para sistemas binários, é mesmo fulcral o conhecimento de dados para sistemas ternários pois em muitas operações industriais, como é o caso particular das extrações, a adição de cossolvente a um meio onde predomine o SC –  $\text{CO}_2$  é genericamente favorável. Seria ainda interessante o estudo do comportamento da difusividade com a variação da percentagem molar de cossolvente adicionado, dados aos quais se juntariam os obtidos em meio exclusivamente constituído por SC –  $\text{CO}_2$ . Igualmente sugere-se, para futuro, a medição da difusividade do oxiacetilacetato de titânio em SC –  $\text{CO}_2$ , bem como de outros complexos organometálicos em meio de etanol líquido puro a pressões elevadas.

Por último, existem já na literatura bons modelos para calcular a difusividade de um soluto infinitamente diluído num solvente puro. Os modelos para estimar/correlacionar difusividades em misturas de solventes são ainda um campo aberto para investigação futura.

## Referências Bibliográficas

- [1] R. V. Vaz, A.L. Magalhães, D.L.A. Fernandes, C.M. Silva, Universal correlation of self-diffusion coefficients of model and real fluids based on residual entropy scaling law, *Chem. Eng. Sci.* 79 (2012) 153–162.
- [2] J.D.B. Smith, Metal Acetylacetonates As Latent Accelerators for Anhydride-Cured Epoxy Resins, *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 979–986.
- [3] M.F. Sloan, A.S. Matlack, D.S. Breslow, Soluble Catalysts for the Hydrogenation of Olefins, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 4014–4018.
- [4] I.C. McNeill, J.J. Liggat, The effect of metal acetylacetonates on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate)-I. Cobalt (III) acetylacetonate, *Polym. Degrad. Stab.* 29 (1990) 93–108.
- [5] W.J. Kroenke, Metal Smoke Retarders for Poly(Vinyl Chloride)., *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 1167–1190.
- [6] J.F. Steinbach, H. Freiser, Acetylacetone: In the Dual Role of Solvent and Reagent in Extraction of Metal Chelates, *Anal. Chem.* 25 (1953) 881–884.
- [7] T.A. Heimer, S.T. D’Arcangelis, F. Farzad, J.M. Stipkala, G.J. Meyer, An Acetylacetonate-Based Semiconductor - Sensitizer Linkage, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 5319–5324.
- [8] P. Mammelä, A. Tuomainen, H. Savolainen, J. Kangas, T. Vartiainen, L. Lindroos, Determination of gallic acid in wood dust as an indicator of oak content, *J. Environ. Monit.* 3 (2001) 509–511.
- [9] Y. Zuo, H. Chen, Y. Deng, Simultaneous determination of catechins, caffeine and gallic acids in green, oolong, black and pu-erh teas using HPLC with a photodiode array detector, *Talanta*. 57 (2002) 307–316.
- [10] J.J. Lu, Y. Wei, Q.P. Yuan, Preparative separation of gallic acid from Chinese traditional medicine by high-speed counter-current chromatography and followed by preparative liquid chromatography, *Sep. Purif. Technol.* 55 (2007) 40–43.
- [11] P. Mammelä, H. Savolainen, L. Lindroos, J. Kangas, T. Vartiainen, Analysis of oak tannins by liquid chromatography-electrospray ionisation mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*. 891 (2000) 75–83.
- [12] Y. Yilmaz, R.T. Toledo, Major Flavonoids in Grape Seeds and Skins: Antioxidant Capacity of Catechin, Epicatechin, and Gallic Acid, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 255–260.
- [13] M.R. Alberto, M.E. Farias, M.C. Manca de Nadra, Effect of Gallic Acid and Catechin on *Lactobacillus hilgardii*5w Growth and Metabolism of Organic Compounds, *J. Agric. Food Chem.* 49 (2001) 4359–4363.
- [14] A. Cháfer, T. Fornari, R.P. Stateva, A. Berna, J. García-Reverter, Solubility of the natural antioxidant gallic acid in supercritical CO<sub>2</sub> + ethanol as a cosolvent, *J. Chem. Eng. Data*. 52 (2007) 116–121.
- [15] L.L. Lu, X.Y. Lu, Solubilities of gallic acid and its esters in water, *J. Chem. Eng. Data*. 52 (2007) 37–39.
- [16] Y. Liu, T.L. Pukala, I.F. Musgrave, D.M. Williams, F.C. Dehle, J. a Carver, Gallic acid is the major component of grape seed extract that inhibits amyloid fibril formation, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 23 (2013) 6336–6340.

- [17] a Cortesi, I. Kikic, P. Alessi, G. Turtoi, S. Garnier, Effect of chemical structure on the solubility of antioxidants in supercritical carbon dioxide: experimental data and correlation, *J. Supercrit. Fluids*. 14 (1999) 139–144.
- [18] M.D.A. Saldaña, B. Tomberli, S.E. Guigard, S. Goldman, C.G. Gray, F. Temelli, Determination of vapor pressure and solubility correlation of phenolic compounds in supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Supercrit. Fluids*. 40 (2007) 7–19.
- [19] J.R. Welty, C.E. Wicks, R.E. Wilson, G.L. Rorrer, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [20] E.L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, 1997.
- [21] C.M. Silva, H. Liu, Modelling of Transport Properties of Hard Sphere Fluids and Related Systems, and its Applications, in: A. Mulero (Ed.), *Theory Simul. Hard-Sph. Fluids Relat. Syst.*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008: pp. 383–492.
- [22] R. V. Vaz, A.L. Magalhães, A.A. Valente, C.M. Silva, Measurement and modeling of tracer diffusivities of Alpha-pinene in supercritical CO<sub>2</sub>, and analysis of their hydrodynamic and free-volume behaviors, *J. Supercrit. Fluids*. 107 (2016) 690–698.
- [23] R.B. Gupta, J.-J. Shim, *Solubility in Supercritical Carbon Dioxide*, CRC Press, 2007.
- [24] I. Medina, Determination of diffusion coefficients for supercritical fluids, *J. Chromatogr. A*. 1250 (2012) 124–140.
- [25] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei, Impulse response techniques to measure binary diffusion coefficients under supercritical conditions, *J. Chromatogr. A*. 1037 (2004) 411–429.
- [26] G. Taylor, Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly through a Tube, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 219 (1953) 186–203.
- [27] G. Taylor, The Dispersion of Matter in Turbulent Flow through a Pipe, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 223 (1954) 446–468.
- [28] G. Taylor, Conditions under Which Dispersion of a Solute in a Stream of Solvent can be Used to Measure Molecular Diffusion, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 225 (1954) 473–477.
- [29] R. Aris, On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube, *Process Syst. Eng.* 1 (1999) 109–120.
- [30] J.C. Giddings, S.L. Seager, Method for rapid determination of diffusion coefficients, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1 (1962) 277–283.
- [31] Z. Balenovic, M.N. Myers, J.C. Giddings, Binary Diffusion in Dense Gases to 1360 atm by the Chromatographic Peak-Broadening Method, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 915.
- [32] K.C. Pratt, W.A. Wakeham, On The Chromatographic Broadening Technique of Liquid Diffusivity Measurements, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 2199–2200.
- [33] R. Feist, G.M. Schneider, Determination of Binary Diffusion Coefficients of Benzene, Phenol, Naphthalene and Caffeine in Supercritical CO<sub>2</sub>, between 308 and 933 K in the Pressure range 80 to 160 bar with Supercritical Fluid Chromatography (SFC), *Sep. Sci. Technol.* 17 (1982) 261–270.
- [34] K.K. Liong, P.A. Wells, N.R. Foster, Diffusion in supercritical fluids, *J. Supercrit. Fluids*. 4 (1991) 91–108.
- [35] R. Bird, W. Stewart, E. Lightfoot, *Transport phenomena*, Second, Winscosin, 2006. <http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=L5FnNIIaGfcC&oi=fnd&pg=PR13&dq=>

- Transport+Phenomena&ots=LHh6k6nTIE&sig=wLfqYRKf9ITliziAdziJEX\_7NH0.
- [36] J.A. Moulijn, R. Spijker, J.F.M. Kolk, Axial dispersion of gases flowing through coiled columns, *J. Chromatogr. A.* 142 (1977) 155–166.
  - [37] O. Levenspiel, W.K. Smith, Notes on the Diffusion-type model for the longitudinal mixing of fluids in flow, *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995) 3891–3896.
  - [38] J. Wiley, K. Hepburn, O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Third Edit, John Wiley & Sons, Inc., 1964.
  - [39] C.M. Silva, *Coeficientes de Difusão em Misturas Supercríticas*, Tese de doutoramento em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1998.
  - [40] J.M.H. Levelt Sengers, U.K. Deiters, U. Klask, P. Swidersky, G.M. Schneider, Application of the Taylor dispersion method in supercritical fluids, *Int. J. Thermophys.* 14 (1993) 893–922.
  - [41] R.J. Nunge, T.-S. Lin, W.N. Gill, Laminar dispersion in curved tubes and channels, *J. Fluid Mech.* 51 (1972) 363.
  - [42] A. Alizadeh, C.A. Nieto de Castro, W.A. Wakeham, The theory of the Taylor dispersion technique for liquid diffusivity measurements, *Int. J. Thermophys.* 1 (1980) 243–284.
  - [43] S.R. Springston, M. Novotny, Coiling-induced secondary flow in capillary supercritical fluid chromatography, *Anal. Chem.* 58 (1986) 2699–2704.
  - [44] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei, Infinite-Dilution Binary Diffusion Coefficients of 2-Propanone, 2-Butanone, 2-Pentanone, and 3-Pentanone in CO<sub>2</sub> by the Taylor Dispersion Technique from 308.15 to 328.15 K in the Pressure Range from 8 to 35 MPa, *Int. J. Thermophys.* 21 (2000) 1279–1290.
  - [45] E.T. van der Laan, Notes on the Diffusion-type model for the longitudinal mixing in flow, *Chem. Eng. Sci.* 7 (1958) 187–191.
  - [46] C.-C. Lai, C.-S. Tan, Measurement of molecular Diffusion Coefficient in Supercritical Carbon Dioxide Using a Coated Capillary Column, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 674–680.
  - [47] G. Madras, B.L. Hamilton, M. a. Matthews, Influence of adsorption on the measurement of diffusion coefficients by Taylor dispersion, *Int. J. Thermophys.* 17 (1996) 373–389.
  - [48] W.A. Wakeham, A. Nagashima, J. V Sengers, *Measurement of the Transport Properties of Fluids - Experimental Thermodynamics*, International Union of Pure, and Applied Chemistry. Commission on Thermodynamics., 1991.
  - [49] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei, Binary Diffusion Coefficients of Acetone in Carbon Dioxide at 308.2 and 313.2 K in the Pressure Range from 7.9 to 40 MPa, *Int. J. Thermophys.* 21 (2000) 651–669. [papers2://publication/uuid/043DB85C-15C9-4B92-A4C5-5E8F5517EF54](https://pubs.aip.org/jcp/article-pdf/122/3/1279/1279.pdf).
  - [50] C.Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei, Chromatographic impulse response technique with curve fitting to measure binary diffusion coefficients and retention factors using polymer-coated capillary columns, *J. Chromatogr. A.* 1035 (2004) 177–193.
  - [51] C.Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei, G. Wang, F. Lu, T. Sako, Applications of the chromatographic impulse response method in supercritical fluid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 1250 (2012) 141–156.
  - [52] N. Wakao, S. Kaguei, *Heat and Mass Transfer in Packed Beds*, Gordon & Breach, New York, NY, 1982.

- [53] T. Funazukuri, C.Y. Kong, N. Murooka, S. Kagei, Measurements of Binary Diffusion Coefficients and Partition Ratios for Acetone, Phenol, alpha-Tocopherol, and beta-Carotene in Supercritical Carbon Dioxide with a Poly(ethylene glycol)-Coated Capillary Column, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4462–4469.
- [54] C.Y. Kong, K. Sone, T. Sako, T. Funazukuri, S. Kagei, Solubility determination of organometallic complexes in supercritical carbon dioxide by chromatographic impulse response method, *Fluid Phase Equilib.* 302 (2011) 347–353.
- [55] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei, Simultaneous determination of binary diffusion coefficients from multiple response curves by chromatographic measurements, *J. Chromatogr. A* 1150 (2007) 105–111.
- [56] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei, Measurements of binary diffusion coefficients for some low volatile compounds in supercritical carbon dioxide by input-output response technique with two diffusion columns connected in series, *Fluid Phase Equilib.* 194-197 (2002) 1169–1178.
- [57] C.M. Silva, H. Liu, Modelling of Transport Properties of Hard Sphere Fluids and Related Systems, and its Applications, in: *Theory Simul. Hard-Sph. Fluids Relat. Syst.*, Springer, 2008: pp. 383–492.
- [58] A.L. Magalhães, F.A. Da Silva, C.M. Silva, Free-volume model for the diffusion coefficients of solutes at infinite dilution in supercritical CO<sub>2</sub> and liquid H<sub>2</sub>O, *J. Supercrit. Fluids.* 74 (2013) 89–104.
- [59] J.H. Dymond, Corrected Enskog theory and the transport coefficients of liquids, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 969–973.
- [60] J.H. Hildebrand, Motions of molecules in liquids: viscosity and diffusivity, *Science* (80-.). 174 (1971) 490–493.
- [61] H. Liu, C.M. Silva, E.A. Macedo, New Equations for Tracer Diffusion Coefficients of Solutes in Supercritical and Liquid Solvents Based on the Lennard-Jones Fluid Model, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 246–252.
- [62] A.L. Magalhães, S.P. Cardoso, S. Figueiredo, F.A. Da Silva, C.M. Silva, Revisiting the Liu-Silva-Macedo Model for Tracer Diffusion Coefficients of Supercritical, Liquid, and Gaseous Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7697–7700.
- [63] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O’Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, Fifth Edit, 2007.
- [64] C.R. Wilke, P. Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE J.* 1 (1955) 264–270.
- [65] X. Dong, B. Su, H. Xing, Y. Yang, Q. Ren, Diffusion coefficients of L-menthone and L-carvone in mixtures of carbon dioxide and ethanol, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2010) 86–95.
- [66] A.L. Magalhães, R. V. Vaz, R.M.G. Gonc, F.A. Da Silva, C.M. Silva, Accurate hydrodynamic models for the prediction of tracer diffusivities in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 83 (2013) 15–27.
- [67] M.A. Lysis, G.A. Ratcliff, Diffusion in Binary Liquid Mixtures at Infinite Dilution *EyrinB*, 46 (1948) 385–387.
- [68] K.A. Reddy, L.K. Doraiswamy, Estimating Liquid Diffusivity, *I&Ec Fundamentals.* 6 (1967) 77–79.
- [69] A.L. Magalhães, P.F. Lito, F.A. Da Silva, C.M. Silva, Simple and accurate correlations

- for diffusion coefficients of solutes in liquids and supercritical fluids over wide ranges of temperature and density, *J. Supercrit. Fluids*. 76 (2013) 94–114.
- [70] A. Weston, P.R. Brown, *HPLC and CE Principles and Practise*, Academic Press, 1997. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:No+Title#0>.
- [71] R. V. Vaz, A.L. Magalhães, A.A. Valente, C.M. Silva, Measurement and modeling of tracer diffusivities of Alpha-pinene in supercritical CO<sub>2</sub>, and analysis of their hydrodynamic and free-volume behaviors, *J. Supercrit. Fluids*. 107 (2016) 690–698.
- [72] M.J. Assael, J.H. Dymond, S.K. Polimatidou, Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients, *Fluid Phase Equilib.* 15 (1994) 189–201.
- [73] J.J. Cano-Gómez, G.A. Iglesias-Silva, V. Rico-Ramírez, M. Ramos-Estrada, K.R. Hall, A new correlation for the prediction of refractive index and liquid densities of 1-alcohols, *Fluid Phase Equilib.* 387 (2015) 117–120.
- [74] J.J. Cano-Gómez, G.A. Iglesias-Silva, M. Ramos-Estrada, Correlations for the prediction of the density and viscosity of 1-alcohols at high pressures, *Fluid Phase Equilib.* 404 (2015) 109–117.
- [75] C.L. Yaws, *Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals*, Beaumont, Texas, 1999. <http://www.knovel.com/knovel2/Toc.jsp?BookID=49>.
- [76] T.F. Sun, J.A. Schouten, S.N. Biswas, Determination of the thermodynamic properties of liquid ethanol from 193 to 263 K and up to 280 MPa from speed-of-sound measurements, *Int. J. Thermophys.* 12 (1991) 381–395.
- [77] Y. Takiguchi, M. Uematsu, Densities for liquid ethanol in the temperature range from 310 K to 480 K at pressures up to 200 MPa, *J. Chem. Eng. Japan*. 28 (1996) 7–16.
- [78] Density of Ethanol from Dortmund Data Bank, (n.d.). [http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/DEN\\_C11.php](http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/DEN_C11.php) (accessed April 28, 2016).
- [79] M.J. Assael, S.K. Polimatidou, Measurements of the Viscosity of Alcohols in the Temperature Range 290–340 K at Pressures up to 30 MPa, *Int. J. Thermophys.* 15 (1994) 779–790.
- [80] Y. Tanaka, Y. Matsuda, H. Fujiwara, H. Kubota, T. Makita, Viscosity of (water + alcohol) mixtures under high pressure, *Int. J. Thermophys.* 8 (1987) 147–163.
- [81] C.K. Zéberg-Mikkelsen, A. Baylaucq, G. Watson, C. Boned, High-Pressure Viscosity Measurements for the Ethanol + Toluene Binary System, *Int. J. Thermophys.* 26 (2005) 1289–1302.
- [82] M. Kariznovi, H. Nourozieh, J. Abedi, Measurements and predictions of density and carbon dioxide solubility in binary mixtures of ethanol and n-decane, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 408–415.
- [83] J. Kendall, K.P. Monroe, The Viscosity of Liquids. II. The Viscosity-Composition Curve for Ideal Liquid Mixtures. 1, *J. Am. Chem. Soc.* 39 (1917) 1787–1802.
- [84] K.S. Pitzer, D.R. Schreiber, Improving equation-of-state accuracy in the critical region; equations for carbon dioxide and neopentane as examples, *Fluid Phase Equilib.* 41 (1988) 1–17.
- [85] V. V. Altunin, M.A. Skhabetinov, Viscosity of liquid and gaseous carbon dioxide at temperatures 220–1300 K and pressure up to 1200 bar, *Teploenergetika*. 8 (1972) 85–89.
- [86] A. Daneshfar, H.S. Ghaziaskar, N. Homayoun, Solubility of Gallic Acid in Methanol,

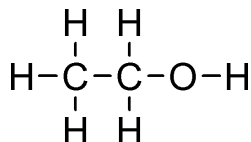
- Ethanol, Water, and Ethyl Acetate, *J. Chem. Eng. Data.* 53 (2008) 776–778.
- [87] C.Y. Kong, K. Watanabe, T. Funazukuri, Diffusion coefficients of phenylbutazone in supercritical CO<sub>2</sub> and in ethanol, *J. Chromatogr. A.* 1279 (2013) 92–97.
- [88] H. Liu, C.M. Silva, E.A. Macedo, Generalised free-volume theory for transport properties and new trends about the relationship between free volume and equations of state, *Fluid Phase Equilib.* 202 (2002) 89–107.
- [89] C.M. Silva, E.A. Macedo, Diffusion coefficients of ethers in supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1490–1498.
- [90] J.O. Hirshfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, (1967).
- [91] P.R. Sassiati, P. Mourier, M.H. Caude, R.H. Rosset, Measurement of diffusion coefficients in supercritical carbon dioxide and correlation with the equation of Wilke and Chang, *Anal. Chem.* 59 (1987) 1164–1170.
- [92] T. Wells, N.R. Foster, R.P. Chaplin, Diffusion of phenylacetic acid and vanillin in supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 927–934.
- [93] C. Yi, K. Watanabe, T. Funazukuri, Fluid Phase Equilibria Determination and correlation of infinite dilution binary diffusion coefficients for aluminum acetylacetonate in supercritical and liquid fluids, *Fluid Phase Equilib.* 420 (2016) 83–88.
- [94] R. V. Vaz, A.L. Magalhães, C.M. Silva, Improved hydrodynamic equations for the accurate prediction of diffusivities in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilib.* 360 (2013) 401–415.
- [95] C.M. Silva, H. Liu, E.A. Macedo, Models for self-diffusion coefficients of dense fluids, including hydrogen-bonding substances, *Chem. Eng. Sci.* 53 (1998) 2423–2429.
- [96] R. V. Vaz, A.L. Magalhães, C.M. Silva, Improved Stokes – Einstein based models for diffusivities in supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 1280–1284.
- [97] C. Pizarro, O. Suárez-Iglesias, I. Medina, J.L. Bueno, Diffusion Coefficients of Isobutylbenzene, sec-Butylbenzene, and 3-Methylbutylbenzene in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data.* 58 (2013) 2001–2007.
- [98] C. Pizarro, O. Suárez-Iglesias, I. Medina, J.L. Bueno, Molecular diffusion coefficients of phenylmethanol, 1-phenylethanol, 2-phenylethanol, 2-phenyl-1-propanol, and 3-phenyl-1-propanol in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids.* 43 (2008) 469–476.
- [99] K. Klineciewicz, R.C. Reid, Estimation of critical properties with group contribution methods, *Aiche J.* 30 (1984) 137 – 142.



## Apêndice A – Compostos químicos

Nesta seção apresentam-se os compostos químicos utilizados na medição experimental de difusividades, bem como um resumo das informações associadas a cada um.

Nome do composto: etanol



**Figura A.1** – Fórmula de estrutura do etanol.

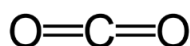
Número de registo CAS: 64-17-5

Fórmula molecular:  $C_2H_5OH$

Fornecedor: Fisher Chemical

Massa molar:  $46,069 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Nome do composto: dióxido de carbono



**Figura A.2** – Fórmula de estrutura do dióxido de carbono.

Número de registo CAS: 124-38-9

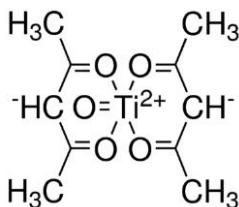
Fórmula molecular:  $CO_2$

Fornecedor: Praxair

Pureza: 99,999% (v/v)

Massa molar:  $44,010 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Nome do composto: oxiacetilacetato de titânio



**Figura A.3** – Fórmula de estrutura do oxiacetilacetato de titânio.

Número de registo CAS: 14024-64-7

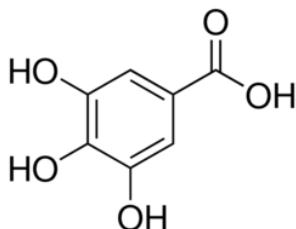
Fórmula molecular:  $C_{10}H_{14}O_5Ti$

Fornecedor: Sigma Aldrich

Pureza: 90%(m/m)

Massa molar:  $262,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Nome do composto: ácido gálico



**Figura A.4** – Fórmula de estrutura do ácido gálico.

Número de registo CAS: 149-91-7

Fórmula molecular:  $C_6H_2(OH)_3COOH$

Fornecedor: Sigma Aldrich

Pureza:  $\geq 98,5\%$  (m/m)

Massa molar:  $170,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$





## Apêndice B – Propriedades físicas

Nesta seção apresentam-se os valores relativos às propriedades físicas e aos parâmetros de Lennard-Jones dos compostos em estudo.

**Tabela B.1** – Propriedades físicas dos compostos puros em estudo.

Nome	$M_w$ $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	$T_{bp}$ K	$T_c$ K	$P_c$ bar	$V_c$ $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$	$V_{bp}$ $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$	$\omega$ –
Etanol	46,069	351,80 <sup>a</sup>	513,92 <sup>a</sup>	61,48 <sup>a</sup>	167,00 <sup>a</sup>	60,8 <sup>b</sup>	0,649 <sup>a</sup>
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> Ti	262,08	-	-	-	445,1 <sup>c</sup>	-	-
Ácido Gálico	170,12	789,9 <sup>d</sup>	1136,7 <sup>c</sup>	34,9 <sup>c</sup>	276,2 <sup>c</sup>	103,1 <sup>b</sup>	-
CO <sub>2</sub>	44,010 <sup>a</sup>	194,67 <sup>e</sup>	304,12 <sup>a</sup>	73,74 <sup>a</sup>	94,07 <sup>a</sup>	-	0,225 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Retirado da fonte “The Properties of Gases and Liquids” [63]

<sup>b</sup> Propriedade estimada pelo método de Tyn e Calus [63]

<sup>c</sup> Propriedade estimada pelo método de contribuição de grupos [99]

<sup>d</sup> Propriedade estimada pelo método de Joback [63]

<sup>e</sup> Retirado de Kariznovi *et al.* [82]

**Tabela B.2** – Parâmetros de Lennard-Jones do etanol puro.

Nome	$\varepsilon_{LJ}/k_B$	$\sigma_{LJ}$
	K	Å
Etanol	362,6 <sup>a</sup>	4,530 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Retirado da fonte “The Properties of Gases and Liquids” [63]

**Tabela B.3** – Valores de viscosidade e densidade do CO<sub>2</sub> puro.

$T$ (K)	$P$ (bar)	$\mu$ <sup>a</sup> (cP)	$\rho$ <sup>b</sup> (g/cm <sup>3</sup> )
313,15	150	0,06883	0,78121
	200	0,07961	0,84062
	250	0,08799	0,88025
323,15	150	0,05714	0,70105
	200	0,06966	0,78515
	250	0,07863	0,83499
333,15	150	0,04630	0,60569
	200	0,06061	0,72455
	250	0,07022	0,78727

<sup>a</sup> Calculado pela equação de equação Altunin e Sakhabetinov (1972) [85]

<sup>b</sup> Calculado pela equação de Pitzer e Schreiber (1988) [84]



## Apêndice C – Densidade e viscosidade a uma dada condição $T$ e $P$

Na Tabela C.1 é possível consultar os parâmetros associados às Eqs. 95, 96 e 99.

**Tabela C.1** – Parâmetros associados às equações envolvidas no cálculo da densidade e viscosidade do etanol puro a uma dada condição  $T$  e  $P$ .

Equação	Parâmetros				
95	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$
	1,87961	-0,55029	-0,11935	-0,00161	0,01344
	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$a_8$	
	13,54426	$-4,3235 \times 10^{-4}$	$9,54 \times 10^{-6}$	$2,20 \times 10^{-6}$	
96	$a$	$b$	$c$	$d$	
	0,72719	-0,39294	-0,89255	0,47272	
99	$A$	$B$	$C$	$D$	
	-6,4406	$1,1176 \times 10^3$	$1,3721 \times 10^{-2}$	$-1,5465 \times 10^{-5}$	

Na Eq. 108 para o cálculo da viscosidade de misturas  $\text{CO}_2$ -etanol é necessário o conhecimento das frações molares,  $y_i$ , dos componentes na mistura. Com base no esquema genérico apresentado na Figura 6 é possível compreender, por meio de um balanço material ao sistema, que a massa que entra de  $\text{CO}_2$  e etanol é igual à que sai, uma vez que não existe reação química nem acumulação de massa no seu interior. Pelas Eqs. 109 e 110 é possível calcular essas mesmas composições. Note-se que  $Q_{v_i}$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\rho_i$  ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) e  $M_i$  ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) referem-se ao caudal volúmico, densidade e massa molar de um determinado componente na mistura, respetivamente.

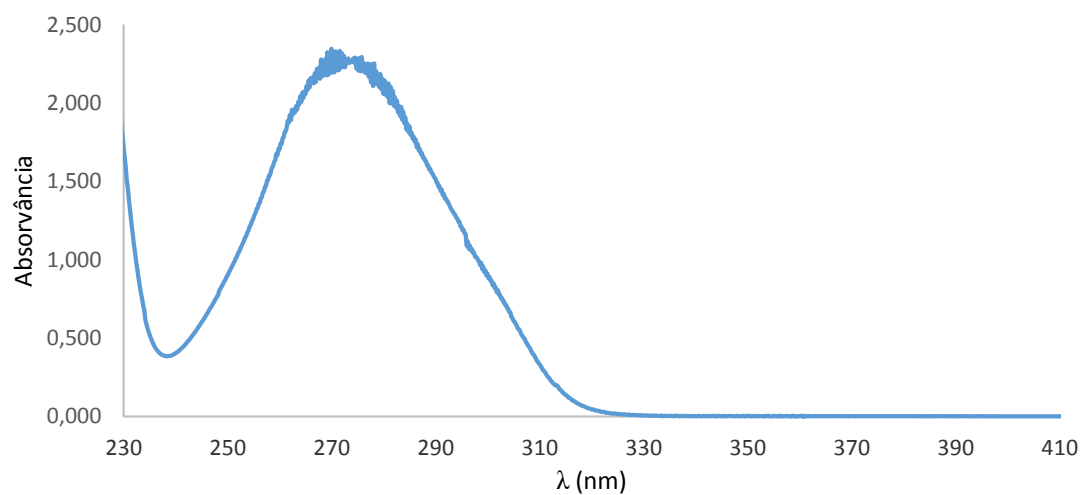
$$y_1 = \frac{F_1}{F_1 + F_2} = \frac{\frac{Q_{v_1} \times \rho_1}{M_1}}{\frac{Q_{v_1} \times \rho_1}{M_1} + \frac{Q_{v_2} \times \rho_2}{M_2}} \quad (\text{Eq. 109})$$

$$y_2 = 1 - y_1 \quad (\text{Eq. 110})$$



## Apêndice D – Espectro de absorvância do ácido gálico em etanol

Na Figura D.1 encontra-se o espectro de absorvância do ácido gálico para a gama de comprimentos de onda de 230 a 410 nm.



**Figura D.1** – Espectro de absorvância do ácido gálico em etanol para  $230 < \lambda < 410$  nm.